1D- und 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Phosphon- und Phosphinsäure-Derivaten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Angelika Gaedcke
aus Mülheim an der Ruhr

Düsseldorf 1986

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1D- und 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Phosphon- und Phosphinsäure-Derivaten

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Angelika Gaedcke

aus Mülheim an der Ruhr

Düsseldorf 1986

Referent: Prof. Dr. G. Hägele

Korreferent: Prof. Dr. W. Kuchen

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juni 1986

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. G. Hägele

ausgeführt.

Für Themenstellung, Betreuung und stetige Diskussionsbereitschaft bei der Durchführung dieser Arbeit danke ich meinem Doktorvater herzlich.

Dem Direktor des Instituts

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln, die Förderung der Arbeit und die freundliche Übernahme des Korreferats.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0004

meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2	P-Chirale Systeme: Ethan-Oligo-Phosphinsäureester	7
2.1	Allgemeiner Teil	7
2.2	Ethylmethylphosphinsäureisobutylester	11
2.3	P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure-diisobutylester	16
2.3.1.	Analyse des X-Teils eines ABX-Spektrums	17
2.3.1.1.	Sonderfälle des ABX-Spektrums	20
2.3 2	^{13}C- und ^{1}H-Daten, sowie $^{3}J_{PP}$	22
2.3 3.	Die vicinale Kopplungskonstante $^{3}J_{PP}$ der diastereomeren P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbis-phosphinsäurediisobutylester	28
2.4.	P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphin-säuretriisobutylester	31
2.4.1.	^{13}C- und ^{1}H-Daten	34
2 5	P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethan-tetrakisphosphinsäuretetraisobutylester	40
2.5.1.	Problemlösung durch P,P-COSY	43
2.5.2.	^{31}P-Daten der 6 Hauptkomponenten	48
2.5.3.	Interpretation der ^{31}P-Daten	51
2.5.4.	Auflösungsoptimierung durch Solvensvariation	54
2.5.5	Exchange-2D-NMR	58
2.5.6	Hochtemperatur-NMR	68
2.5.7	HPLC	68
2.5.8.	^{13}C- und ^{1}H-NMR-Daten	68

		Seite
2.6.	1-Phenyl-P,P',P''-Trimethyl 1,2,2-Ethan-trisphosphinsäuretriisobutylester	74
3.	Titrationsgradabhängige Untersuchungen an Oligo-Phosphon- und Phosphinsäuren	77
3.1.	Allgemeiner Teil	77
3.2.	Ethylmethylphosphinsäure	83
3.2.1	Ergebnisse der titrationsgradabhängigen NMR-Messungen	85
3.3.	P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure und 1,2-Ethanbisphosphonsäure	92
3.3.1.	Die chemische Verschiebung δ_P als Funktion des Titrationsgrads τ	95
3.3.2	Titrationsgradabhängige ^{13}C-Daten	98
3.3.3.	Titrationsgradabhängige Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ in $[H_iL]^{i-2}$ und $[H_iL']^{i-4}$	104
3.3.4.	Interpretation des Funktionsverlaufs $^3J_{PP}(\tau)$	108
3.3.5.	Titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_H	113
3.4.	P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphin-säure	119
3.4.1.	Ergebnisse der titrationsgradabhängigen $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Messungen	119
3.4.2.	Die chemischen Verschiebungen δ_H als Funktion des Titrationsgrads τ	127
3.4.3.	^{13}C-Daten	128
3.5	P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethan-tetrakisphosphinsäure	134

		Seite
3.5.1.	Titrationsgradabhängige $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Messungen	134
3.5.2.	HT-NMR-Messungen	151
3.5.3.	Die chemischen Verschiebungen δ_H als Funktion des Titrationsgrads τ	155
3 6	1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure	160
3.6.1.	Ergebnisse der titrationsgradabhängigen $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Messungen	160
3.6.2.	Titrationsgradabhängige ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten	163
4.	Trans- und cis-1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure	171
4 1.	Dimerisierung der 1-Phenylethen-1-phosphonsäure	171
4.2.	Molekülstrukturanalysen durch NMR-spektroskopische Untersuchungen mit ein- und zweidimensionalen Techniken der Kerne ^{31}P, ^{13}C und ^{1}H	175
4 2.1	Strukturisomerie der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäuren	175
4.2.2.	$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	177
4.2.3.	$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR	190
4.2 4	^{1}H- und $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR	197
4 2.5	H,H-, H,H$\{^{31}P\}$- und C,H-COSY-NMR	205
4 2.6.	Endergebnisse der Molekülstrukturanalyse	211
5.	1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäure-tetraalkylester	213

UNIV. LEIDEN BIBL.

		Seite
5.1.	$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopische Untersuchungen	216
5.2.	$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopische Untersuchungen	217
5.3	^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen	221
6.	Experimenteller Teil	226
7.	Zusammenfassung	228
8.	Literaturverzeichnis	233

1. Einleitung und Problemstellung

Phosphonsäuren $R\text{-}P(O)(OH)_2$ sind von großer Bedeutung für die chemische und pharmazeutische Industrie.

Insbesondere die Alkan-1,1-diphosphonsäuren haben auf Grund ihrer guten komplexierenden Eigenschaften und ihrer Threshold-Wirksamkeit ein besonders großes Spektrum an technischen, kosmetischen und medizinischen Anwendungen.[1]

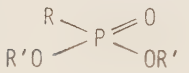
In den sechziger Jahren wurde bereits die 1-Hydroxy-ethan-1,1-diphosphonsäure HEDP auf technisch interessanten Synthesewegen dargestellt.[2] So dient die HEDP heute zum Beispiel als Zusatz von Zahnputzmitteln der Reduktion von Zahnsteinbildung. Neben der HEDP zeigen besonders die aromatisch-substituierten Methylendiphosphonsäuren gute Threshold-Wirksamkeit, das heißt die Verhinderung oder Verzögerung der Ausfällung von Ca- oder Mg-Salzen. Durch Zusatz unterstöchiometrischer Mengen dieser Substanzen in Kühlmittelkreisläufen kann so der Ablagerung von Härtebildnern wirkungsvoll begegnet werden. Auch für den Korrosionsschutz können diese Verbindungen wirkungsvoll eingesetzt werden. Als Ersatzstoff für Phosphat dienen Phosphonsäuren in Waschmitteln.

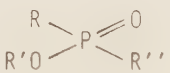
In der Medizin werden die Diphosphonate in Kombination mit 99m-Technetium in der Knochenszintigraphie eingesetzt, wie beispielsweise $^{99}_{43}Tc^{4+}$ /Methylendiphosphonat.[3]

Diese Stoffklasse hat also einen großen Anwendungsbereich gefunden, der für die Lösung von aktuellen Problemen des Umweltschutzes von Relevanz, und für die Medizin, also das Gesundheitswesen, von großer Wichtigkeit ist.
Für den richtigen Einsatz solcher Verbindungen in Chemie und Pharmazie ist nun die Kenntnis über Struktur und Wirkungsmechanismen unerläßlich.

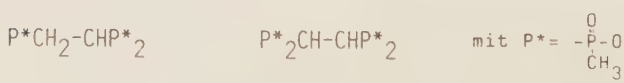
In der vorliegenden Arbeit wird über NMR-spektroskopische Untersuchungen an Phosphon- und Phosphinsäurederivaten berichtet. Unter Derivaten verstehen wir Ester, Säuren und deren Salze. Zur Aufklärung der Strukturen dieser Systeme dienen ein- und zweidimensionale Techniken der Kerne ^{31}P, ^{13}C und ^{1}H.

Phosphon- und Phosphinsäureester





sind nun allgemein zugänglich durch die Michaelis-Arbuzov- oder Michaelis-Becker-Reaktion.[4]
Komplexere Verbindungen des Typs



werden durch eine in der vorausgegangenen Diplomarbeit aus-

führlich studierte one-batch-Synthese nach Art der Michaelis-Becker-Reaktion aus polyhalogenierten Olefinen und Methanphosphonigsäureisobutylester-Natrium erhalten.[5]
Auf Grund dieser Resultate kann jetzt eine systematische Reihe von substituierten Ethanen, die Stoffklasse der Ethan-Oligo-Phosphinsäureester, untersucht werden.

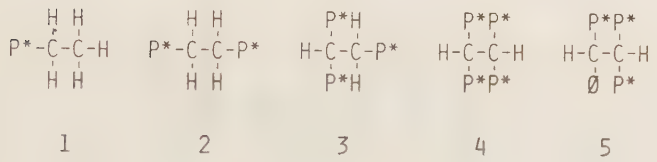


Abb. 1.1 Ethan-Oligo-Phosphinsäureester (P* = $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(CH_3)-O^{i}Bu$)

Ziel ist es, die Ethan-Oligo-Phosphinsäureester durch Anwendung moderner NMR-spektroskopischer Pulstechniken unter dem Gesichtspunkt der Stereoisomerie zu charakterisieren.

Ethan-Oligo-Phosphinsäureester zeichnen sich durch chirale Phosphorzentren P* aus, so daß Stereoisomere erzeugt werden. Die resultierenden NMR-Spektren solcher Systeme stellen also immer eine Summation von Einzelspektren der jeweiligen Isomeren dar. Dieser Sachverhalt erschwert die Interpretation der NMR-Spektren, wie das folgende Beispiel belegt.

Im Fall des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters **4** ist das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum so komplex, daß eine Analyse auf konventionellem Weg nicht möglich ist.

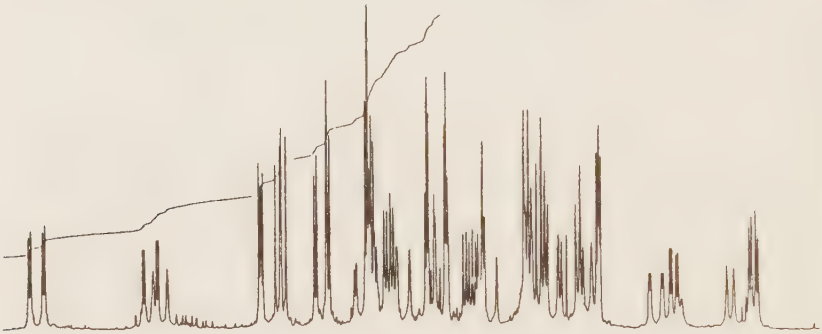


Abb. 1.2 202 MHz $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters

Wir werden zeigen, wie das hier skizzierte Problem der Gemischanalyse chiraler Systeme gelöst werden kann. Eine erfolgreiche Analyse der NMR-Spektren ermöglicht dann eine Strukturaufklärung im Hinblick auf die Eigenschaften dieser Ester als Stereoisomere und Rotamere.

In Analogie zu den Ethan-Oligo-Phosphinsäureestern sind auch die im folgenden aufgeführten Oligo-Phosphon- und Phosphinsäuren, welche im allgemeinen durch Acidolyse der analogen Ester resultieren, ethanähnliche Rotatoren.

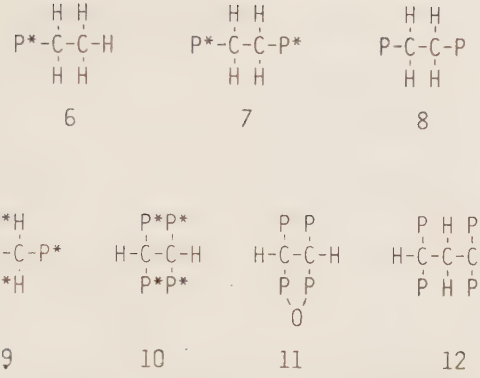


Abb. 1.3 Oligo-Phosphon- und Phosphinsäuren

(P= -P(=O)(OH)-OH , P*= -P(=O)(CH3)-OH)

Das stereochemische Verhalten dieser Oligo-Phosphon- und Phosphinsäuren soll hier durch titrationsgradabhängige NMR-spektroskopische Meßserien studiert werden.
Ziel dieser Untersuchungen ist es, Funktionen NMR-spektroskopischer Parameter vom Titrationsgrad zu finden als Indikator für die Stabilisierung von Vorzugskonformationen. Wichtiger Aspekt ist hierbei die mögliche Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken.

Ebenfalls zu der Stoffklasse der Oligo-Phosphonsäuren gehören die nach W.Pieper [6] zugänglichen isomeren 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäuren (Abb.1.4). Es wird eine Molekülstrukturanalyse dieser Systeme durchgeführt, sowie deren Charakterisierung durch titrationsgradabhängige NMR-spektroskopische Messungen.

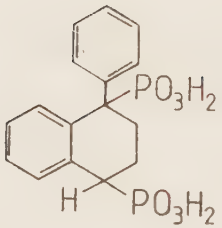


Abb. 1.4 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure

Für NMR-spektroskopische Studien an substituierten Ethanderivaten sind auch die von J.A.Mikroyannidis beschriebenen 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetraalkylester interessante Modellsubstanzen.[7,8]

$$(RO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}\text{-CH(OH)CH(OH)}\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OR)_2$$

In dieser Arbeit werden der 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetramethyl- und -tetraethylester ausführlich untersucht unter dem Aspekt der Stereoisomerie.

Wie im folgenden gezeigt wird, können Lösungswege strukturchemischer Problemstellungen entwickelt werden, die allgemein anwendbar sein dürften für analog formulierte Probleme.

2. P-Chirale Systeme:Ethan-Oligo-Phosphinsäureester

2.1. Allgemeiner Teil

Die systematische Reihe der Ethan-Oligo-Phosphinsäureester 1 bis 5 (Abb. 1.1) repräsentiert Modellsubstanzen für die NMR-spektroskopische Strukturanalyse an substituierten Ethanen.

Zur Anwendung kommen hier die $^{31}P\{^1H\}$-, ^1H- und $^{13}C\{^1H\}$ - NMR-Spektroskopie, sowie P,P-, H,H- und C,H-Korrelationen.

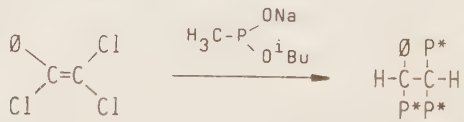
Der Ethylmethylphosphinsäureisobutylester 1 ist nach einer konventionellen Methode durch Alkoholyse mit Isobutanol aus dem Ethylmethylphosphinsäurechlorid zugänglich.[9]

Methoden zur Darstellung von 1,2-Ethanbisphosphinsäuredialkylestern sind ebenfalls ausführlich studiert worden.[5, 10 - 14]

Es ist bekannt, daß P,P'-Dimethyl- und P,P'-Diethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisopropylester in ihre meso- und racem-Form aufgetrennt werden können.[12] Der hier untersuchte P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylester 2 ist ein technisches Produkt aus der radikalischen Umsetzung von Methanphosphonigsäureisobutylester mit Acetylen.[14,15]

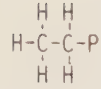
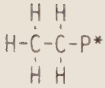
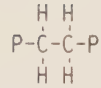
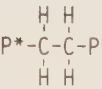
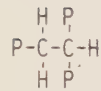
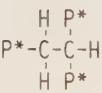
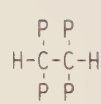
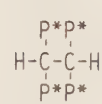
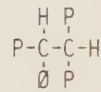
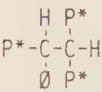
Seit Kenntnis der von G.Hägele entwickelten anomalen Michaelis-Becker-Reaktion ist nun die Synthese von Ethanderivaten mit mehr als zwei chiralen P*-Zentren möglich.[16] Die Darstellung der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylester 3 und P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,-2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylester 4 wird in der vorausgegangenen Diplomarbeit ausführlich beschrieben.[5]

Die Synthese des 1-Phenyl-P,P',P''-Trimethyl-1,2,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 5 ist kürzlich von U.Fischer erzielt worden nach:[17]



5

Die Ethan-Oligo-Phosphinsäureester (1-5) zeichnen sich durch chirale Phosphorzentren P* aus, welche Stereoisomere erzeugen. Durch Substitution achiraler Phosphonsäureesterfunktionen P (P = $-P(O)(OR)_2$) gegen chirale Phosphinsäureesterfunktionen P* (P* = -P(O)(OR)(R')) wird die Anzahl der Datensätze vergrößert und der Typ der Spinsysteme verändert, korrespondierend mit der durch Einführung asymmetrischer Zentren resultierenden Aufhebung der Molekülsymmetrie. Zur Veranschaulichung werden die in achiralen Solventien im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum resultierenden Spinsysteme von Ethan-Oligo-Phosphon- und -Phosphinsäureestern in Tabelle 2.1 gegenübergestellt. Vorausgesetzt wird hier eine unbehinderte Rotation um die σ-C-C-Achse des Ethangerüsts, da dieser Rotationsfreiheitsgrad die Spinsysteme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum bestimmt. Abweichungen von den Spinsystemen für den Fall ungehinderter Rotation in den experimentellen Spektren geben in günstigen Fällen Hinweise auf Vorzugskonformationen.[18]

	Spinsystem		Spinsystem
	A		A
	A_2		2 A_2
	AB_2		4 ABC
	A_4		A_4, 3 $[AB]_2$, 2 ABCD (siehe Tab.2.9)
	ABC		8 ABC

Tab. 2.1 Spinsysteme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von Ethan-Oligo-Phosphon- und Phosphinsäureestern unter Voraussetzung freier Rotation um die σ-C-C-Achse des Ethangerüsts (P = $-\overset{O}{\overset{|}{P}}-OR$, P* = $-\overset{O}{\overset{|}{P}}-OR$)
OR R'

Für die stereochemischen Untersuchungen an den hier zu diskutierenden Ethan-Oligo-Phosphinsäureestern 1-5 ist vor allem die Kenntnis der ^{31}P-NMR-Daten von Relevanz. Im Fall der komplexeren Systeme 4 und 5 sind, wie im folgenden anschaulich gezeigt wird, P,P-COSY-Spektren[5,22,23] besonders nützlich. (COSY = Correlated Spectroscopy)

Monosubstituierte Systeme des Typs $PCHR-CH_2R'$ sind bereits im Arbeitskreis von G.Hägele ausführlich durch Anwendung der ^1H-NMR-Spektroskopie studiert worden. Besonderes Interesse gilt in diesen Arbeiten der Rotamerenanalyse.

So hat beispielsweise H.Dolhaine über eine behinderte Rotation um die σ-C-C-Achse bei Dihalogenethanphosphonsäureestern $PCHX-CH_2Y$ berichtet.[19]

Für den Rotationszustand der mehrfachsubstituierten Ethane 2 bis 5 sind die im $^{31}P\{^1H\}$-NMR beobachteten Spinsysteme wichtige Indikatoren.

2.2. Ethylmethylphosphinsäureisobutylester

Für eine 15.6% ige Lösung des Ethylmethylphosphinsäureisobutylesters 1 in Deuterobenzol resultiert im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 49.95 ppm.

Wie bereits durch andere Arbeiten belegt, sind Verbindungen dieses Typs frei um die σ-C-C-Achse rotierende Systeme.[19,20]

Aus dem $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum dieses Esters erhält man die in Tabelle 2.2 aufgelisteten, strukturcharakteristischen Daten. Die Zuweisung der chemischen Verschiebungen δ_H wird durch die vorliegende C,H-Korrelation [21] bewiesen.

δ_C/ppm	$^nJ_{PC}$/Hz	n	δ_H/ppm	Zuordnung
6.40	5.00	2	0.89	$P^*CH_2-CH_3$
12.90	90.60	1	1.02	P^*CH_3
18.85	0.98	4	0.79	$P^*OCH_2-CH(CH_3)_2$
22.93	94.87	1	1.29, 1.41	$P^*CH_2-CH_3$
29.60	5.91	3	1.74	$P^*OCH_2-CH(CH_3)_2$
69.66	6.45	2	3.58, 3.63	$P^*OCH_2-CH(CH_3)_2$

Tab. 2.2 chemische Verschiebungen δ_C,δ_H und Kopplungskonstanten $^nJ_{PC}$ des Ethylmethylphosphinsäureisobutylesters 1

Die internuklearen Proton-Proton-Korrelationen gehen aus dem H,H-COSY-Spektrum [22,23] hervor.

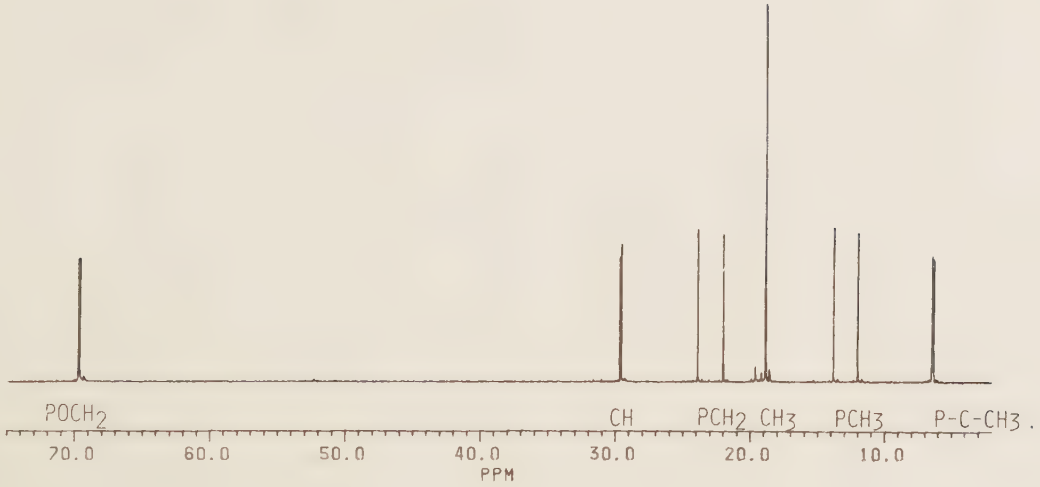


Abb.2.1 50.323 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des Ethylmethylphosphinsäure-isobutylesters 1 (15.6% in C_6D_6)

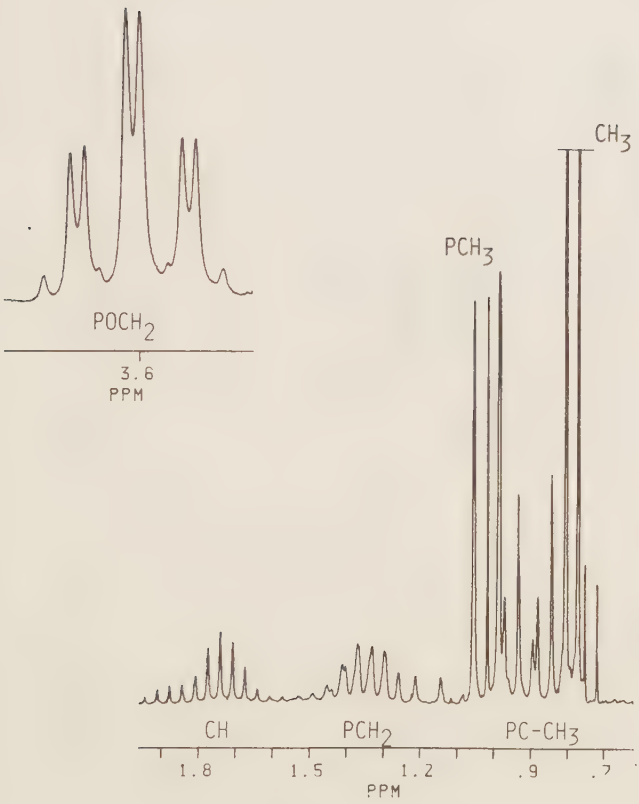


Abb. 2.2 200.132 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Ethylmethylphosphinsäureisobutylesters 1 (5.2% in C_6D_6)

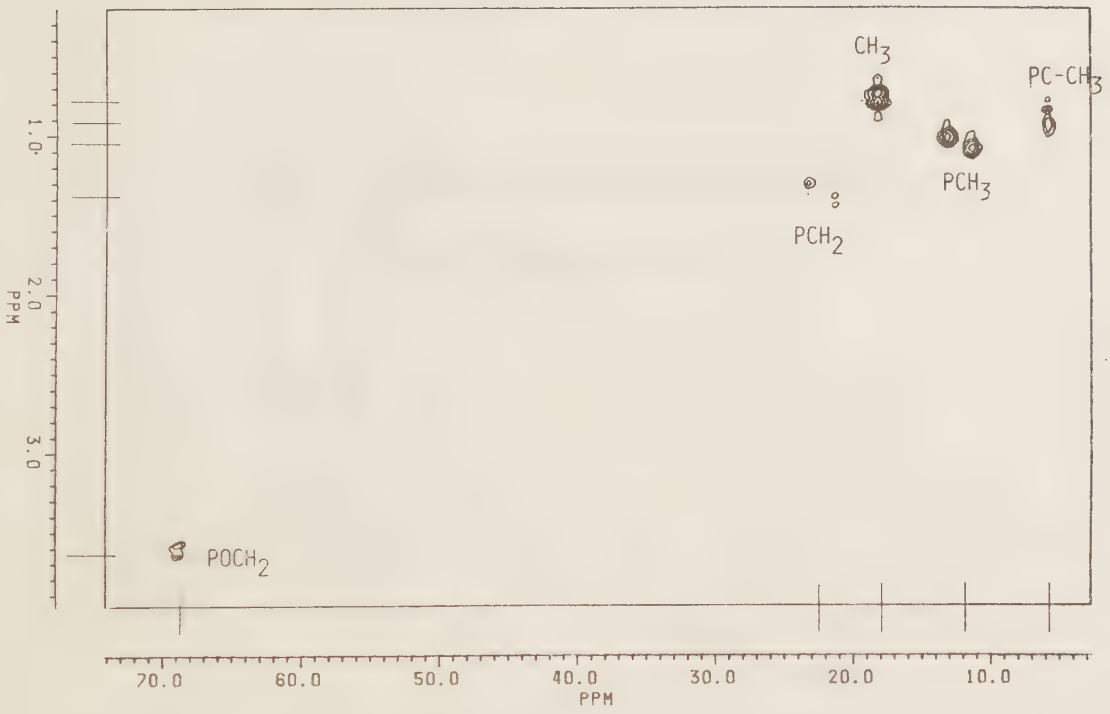


Abb.2.3 C,H-COSY des Ethylmethylphosphinsaureisobutylesters 1 (15.6 % in C_6D_6)
(Die Korrelation für das CH-Inkrement des Isobutylrestes kann nicht beobachtet werden)
$^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum: Abb.2.1 ; ^1H-NMR-Spektrum: Abb.2.2

Durch starke Kopplungen verknüpft sind die Methyl- und Methylen-Protonen des Ethangerüstes. Die Methylenprotonen korrelieren wiederum mit den Methylprotonen der P^*CH_3 - Struktureinheit. Im Isobutylteil findet man die erwartete Korrelation zwischen CH_3 - und CH-Protonen. Das CH-Proton koppelt außerdem mit den Methylenprotonen des P^*OCH_2-Inkrements.

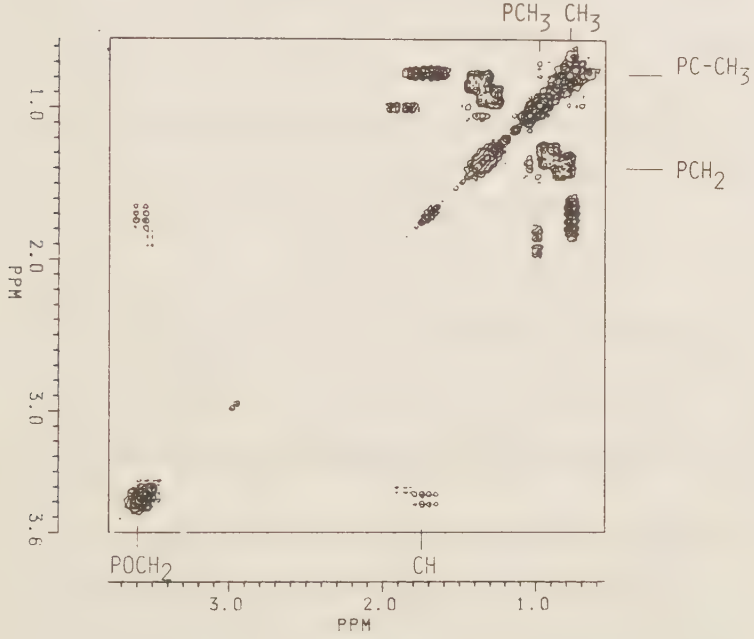


Abb. 2.4 200.132 MHz H,H-COSY einer 5.2% igen Lösung des Ethylmethylphospinsäureisobutylesters 1 in Deuterobenzol (^{1}H-NMR-Spektrum: siehe Abb.2.2)

2.3. P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure-diisobutylester

Im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylesters 2 resultieren für die beiden Diastereomeren zwei Singuletts. Für eine 15.3 prozentige Lösung des Esters 2 in Deuterobenzol erhält man für die ^{31}P-chemischen Verschiebung 51.64 und 51.66 ppm; die beiden Systeme RR(SS) und RS sind also separiert.

Da A_2-Systeme vorliegen, ist die strukturrelevante vicinale Kopplung $^{3}J_{PP}$ nicht aus dem $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zugänglich. Um diesen Parameter dennoch zu erhalten stehen zwei Verfahren zur Diskussion.
Während nun für eine Struktureinheit $P^*_A{}^{12}CH_2-{}^{12}CH_2-P^*_A$ das beobachtete Spinsystem vom A_2-Typ resultiert, ist durch den ^{13}C-^{12}C-Isotopomerieeffekt das Inkrement $P^*_A{}^{13}C_XH_2-{}^{12}CH_2-P^*_{A'}$ vom AA'X-Typ. Je nach Stärke des Isotopomerieeffektes liegen AA'X- oder ABX-Spektren vor.

Das erste Verfahren besteht nun in der Ermittlung von $^{3}J_{PP}$ aus dem A-Teil des AA'X-Spektrums, also einer Analyse des ^{13}C-Satellitenspektrums.[24-27] Diese Linien im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum sind aber von sehr geringer Intensität und nur in günstigen Fällen zu beobachten. Der elegantere Weg ist die Analyse des X-Teils, das heißt die Bestimmung der vicinalen Kopplung $^{3}J_{PP}$ aus dem $^{13}C\{^{1}H\}$- NMR-Spektrum.[28-30]

2.3.1. Analyse des X-Teils eines ABX-Spektrums [30]

Von G.Hägele wurden erstmals die Gleichungen zur Analyse des allgemeinen ABX-Falls entwickelt, welche im folgenden vorgestellt werden.

Im allgemeinen ABX-Fall werden im X-Teil sechs Resonanzlinien, symmetrisch zentriert um die Frequenz ν_Z, beobachtet. Das Linienpaar stärkster Intensität, die N-Linien, sollte 50% zur Gesamtintensität des Spektrums beitragen. Das spektrale Erscheinungsbild des X-Teils eines ABX-Spektrums geht aus der folgenden Abbildung hervor.

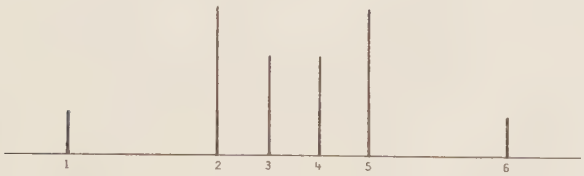


Abb.2.6 X-Teil eines ABX-Spektrums

Bei der Analyse des X-Teils werden die folgenden Bezeichnungen verwand:

Frequenzen	Intensitäten	Parameter
$S_i = \nu_3 - \nu_4$	$I_i = (I_3+I_4)/2$	$N = J_{AX} + J_{BX}$
$S_o = \nu_1 - \nu_6$	$I_o = (I_1+I_6)/2$	$L = J_{AX} - J_{BX}$
$N = \nu_2 - \nu_5$	$I_N = (I_2+I_5)/2$	$\Delta = \nu_A - \nu_B$
$\lvert S_i\rvert = \lvert D_1\rvert - \lvert D_2\rvert$		$D_1 = \sqrt{(\Delta+L/2)^2 + J^2_{AB}}$
$\lvert S_o\rvert = \lvert D_1\rvert + \lvert D_2\rvert$		$D_2 = \sqrt{(\Delta-L/2)^2 + J^2_{AB}}$

Durch Umformen der Beziehungen für Frequenzen und Intensitäten des ABX-Systems und Eliminieren der trigonometrischen Funktionen erhält man die folgenden Ausdrücke.[30]

Mit

$$A = \frac{(\Delta + \frac{L}{2})(\Delta - \frac{L}{2})}{D_1 D_2} \qquad (1)$$

und

$$B = \frac{J^2_{AB}}{D_1 D_2} \qquad (2)$$

gilt für das Verhältnis der Intensitäten von inneren (I_i) und äußeren (I_o) Linien:

$$\frac{I_i}{I_o} = \frac{1 + A + B}{1 - A - B} \qquad (3)$$

sowie

$$I_i = I_3 = I_4 = (1 + A + B)/2 \qquad (4)$$

$$I_o = I_1 = I_6 = (1 - A - B)/2 \qquad (5)$$

Theoretisch müßte erfüllt sein

$$I_N = I_i + I_o \qquad (6)$$

Definiert man

$$\alpha = \frac{\Delta}{J_{AB}} \qquad (7) \qquad \beta = \frac{L/2}{J_{AB}} \qquad (8)$$

so resultiert

$$\alpha^2 = \frac{S_o^2 S_i^2 (I_i + I_o)^2}{(S_o^2 - S_i^2)^2 I_1 I_o} \qquad (9)$$

$$\beta^2 = \frac{(S_i^2 I_i + S_o^2 I_o)^2}{(S_o^2 - S_i^2)\, I_i\, I_o} \qquad (10)$$

Durch die Frequenzen und Intensitäten des X-Spektrums erhält man somit Informationen über die Quadrate, und damit über die Beträge der Größen Δ, L und J_{AB}.
Bildet man die Variablen

$$\gamma = \sqrt{(\alpha + \beta) + 1} \qquad (11) \qquad \delta = \sqrt{(\alpha - \beta) + 1} \qquad (12)$$

so ergeben sich die Beträge der gesuchten Parameter:

$$|J_{AB}| = \left|\frac{S_o}{\gamma + \delta}\right| \qquad (13) \qquad |J_{AB}| = \left|\frac{S_i}{\gamma - \delta}\right| \qquad (14)$$

$$|\Delta| = |J_{AB}\ \alpha| \qquad (15) \qquad |L| = |2J_{AB}\ \beta| \qquad (16)$$

Durch ABX-Analyse kann das Verhältnis der Vorzeichen bestimmt werden.

Wenn $N| > |L|$, dann gilt sign (J_{AX}) = sign (J_{BX})
Wenn $N| < |L|$, dann gilt sign (J_{AX}) ≠ sign (J_{BX})

Ist also der Betrag von N größer(kleiner) als der Betrag von L, so sind die Vorzeichen der beiden Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} gleich(ungleich).
Über das Vorzeichen von J_{AB} und Δ können keine Aussagen getroffen werden.

2.3.1.1. Sonderfälle des ABX-Systems

Wird $|\Delta|$ klein gegen $|L/2|$, so nähern sich die beiden inneren Linien ν_3 und ν_4 im Spektrum. Dann lassen sich die NMR-Parameter eines solchen ABX-Systems wesentlich vereinfachen:[30]

$$|L| = |S_o - \sqrt{\frac{I_o}{I_i + I_o}}| \qquad (17)$$

$$|J_{AB}| = |\frac{S_o}{2} - \sqrt{\frac{I_i}{I_i + I_o}}| \qquad (18)$$

Für die Differenz der Resonanzfrequenzen gilt dann mit guter Näherung:

$$|\Delta| = |\frac{S_i}{2} - \sqrt{\frac{I_i + I_o}{I_o}}| \qquad (19)$$

Geht Δ gegen null, so geht das ABX- in ein AA'X-System über. Für den allgemeinen AA'X-Fall mit $\Delta = 0$ beobachtet man im X-Teil fünf Resonanzlinien, denn ν_3 und ν_4 des ABX-Systems fallen hier zusammen. S_i wird gleich null. Zur Berechnung der Größen L und J_{AB} gelten die Beziehungen (17) und (18).

Wird $|J_{AB}| << |(\Delta \pm L/2)|$, so gehen I_1 und I_6 gegen null und die äußeren Linien verschwinden.

$$|S_o| \simeq (2 + \frac{J^2_{AB}}{\Delta^2 - (L/2)^2}) \qquad (20)$$

$$I_3 = I_4 \simeq I_2 = I_5 = I_N \qquad (21)$$

$$|S_i| \simeq \left|\frac{L}{2}\left(2 - \frac{J_{AB}^2}{\Delta^2 - (L/2)^2}\right)\right| \qquad (22)$$

Wird J_{AB} gleich null, so registriert man im X-Teil eines ABX-Spektrums vier Resonanzlinien gleicher Intensität, wobei S_i gleich $|L|$ ist.

Im umgekehrten Fall, also wenn $|J_{AB}| >> (\Delta \pm L/2)$, gehen I_1, I_6 und S_i gegen null.

Für S_i und S_o gilt:

$$S_i \simeq \frac{\Delta^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2}{J_{AB}} \simeq 0 \qquad (23)$$

$$|S_o| \simeq \left|\frac{2J_{AB}^2 + \Delta L}{J_{AB}}\right| \cong |2 J_{AB}| \qquad (24)$$

Im Grenzfall sehr großer Kopplungen J_{AB} beobachtet man also ein 3 Resonanzlinien Spektrum, aus dem nur ν_X und N entnommen werden können.

Erscheinungsformen eines X-Spektrums für Dreispin-Fälle: (ABX-A_2X im X-Teil)

Zahl der Resonanzen	Spin-system	Bedingungen für Parameter Δ	L	J_{AB}
6	ABX	≠0	≠0	≠0
5	AA'X	=0	≠0	≠0
4	ABX	$\lvert(\Delta \pm L/2)\rvert \gg \lvert J_{AB}\rvert$		
	ABX	≠0	≠0	=0
	AA'X	=0	≠0	=0
	AMX	$\lvert\Delta\rvert >> \lvert L\rvert$; $\lvert(\Delta \pm L/2)\rvert \gg \lvert J_{AB}\rvert$		
3	ABX	$\lvert(\Delta \pm L/2)\rvert \ll \lvert J_{AB}\rvert$		
	ABX	≠0	=0	≠0
	AA'X	=0	$(L/2)^2 \ll J_{AB}$	
	A_2X	=0	=0	beliebig

2.3.2. ^{13}C- und ^{1}H-Daten, sowie $^{3}J_{pp}$

Aus dem $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum (Abb. 2.6) des Esters 2 gehen die in Tabelle 2.3 aufgeführten ^{13}C-chemischen Verschiebungen unter Angabe der Zuordnung hervor. Die vorliegende C,H-korrelation klärt die Zuordnung im ^{1}H-NMR-Spektrum.

δ_C /ppm	δ_H /ppm	Zuordnung
13.61, 13.54 (*)	1.21, 1.19	H_3C-P*-CH_2-CH_2-P*-CH_3
13.75, 19.10 (*)	0.81, 1.27	P*OCH_2-$CH(CH_3)_2$
22.79	1.98	H_3C-P*-CH_2-CH_2-P*-CH_3
33.09	1.46	P*OCH_2-$CH(CH_3)_2$
63.74, 63.73 (*)	3.86	P*OCH_2-$CH(CH_3)_2$

Tab.2.3 : chemische Verschiebungen δ_H und δ_C des P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylesters 2

(*) Diastereomere sind separiert

Im P*-CH_3-Teil des $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrums werden zweimal fünf Linien beobachtet. Es liegen zwei gut separierte X-Teile von AA'X-Systemen der beiden Diastereomerenpaare vor; die stereospezifischen vicinalen Kopplungen $^3J_{PP}$ für RR(SS) und RS sind also aus diesem Teil des Spektrums extrahierbar. Im Gegensatz zu dieser guten Separation im P*-CH_3-Teil beobachtet man im P*-CH_2-Teil des Spektrums nur einen X-Teil für die beiden Diastereomeren.

Der Sonderfall eines Dreilinienspektrums wird im P*O-CH_2- und CH-Teil beobachtet. Hier ist nur die Summe der P-C-Kopplungen, also N zugänglich. Zwei stereospezifische N-Werte können dem P*O-CH_2-Teil entnommen werden, da hier wieder zwei X-Teile für RR(SS) und RS vorliegen. Eine weitere Besonderheit liegt in der Nichtäquivalenz der Methylgruppen des Isobutylrestes.

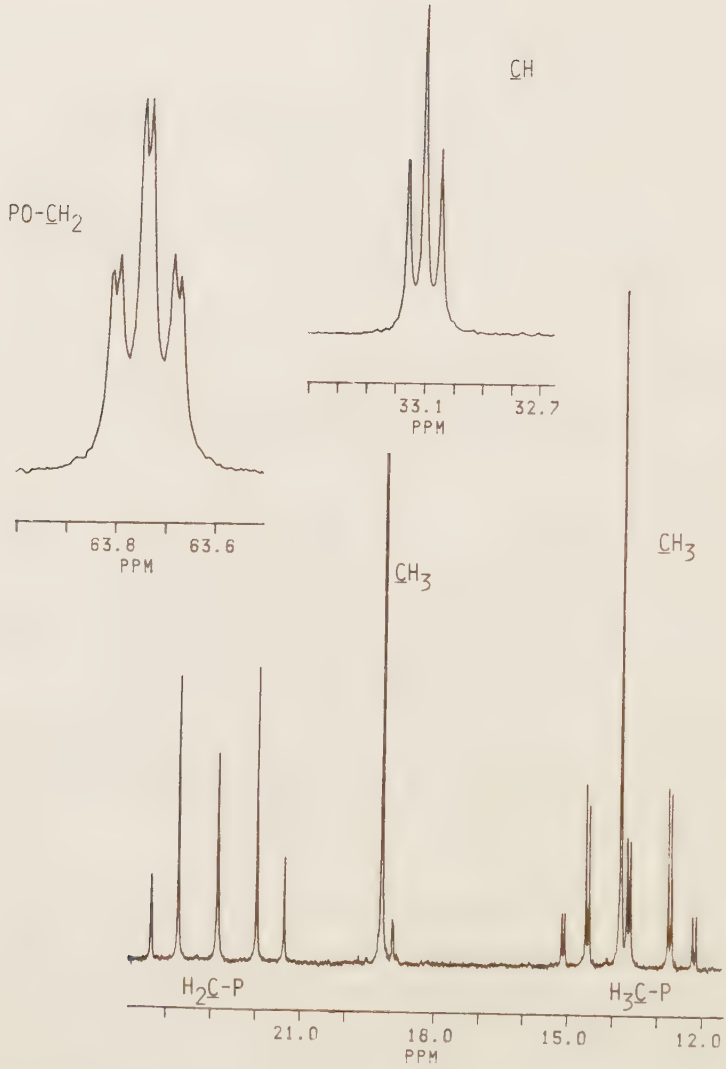


Abb.2.6 50.323 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylesters 2 (15.3 % in C_6D_6)

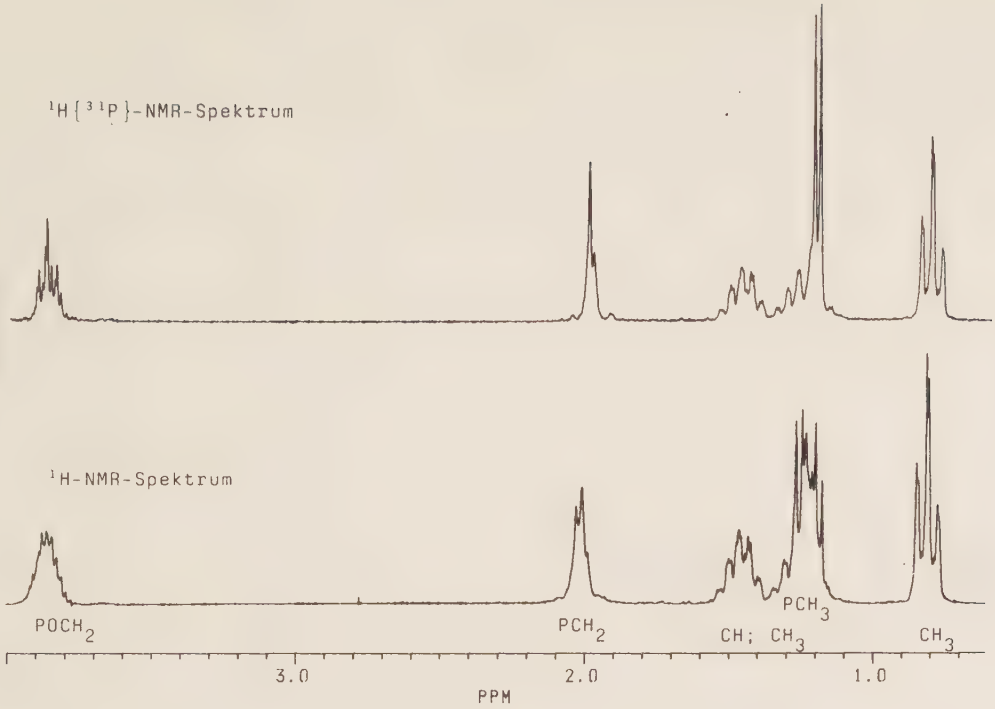


Abb.2.7 ^1H- und $^1H\{^{31}P\}$-NMR-Spektren des P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure-diisobutylesters 2 (7.2 % in C_6D_6) ;(200.132 MHz)

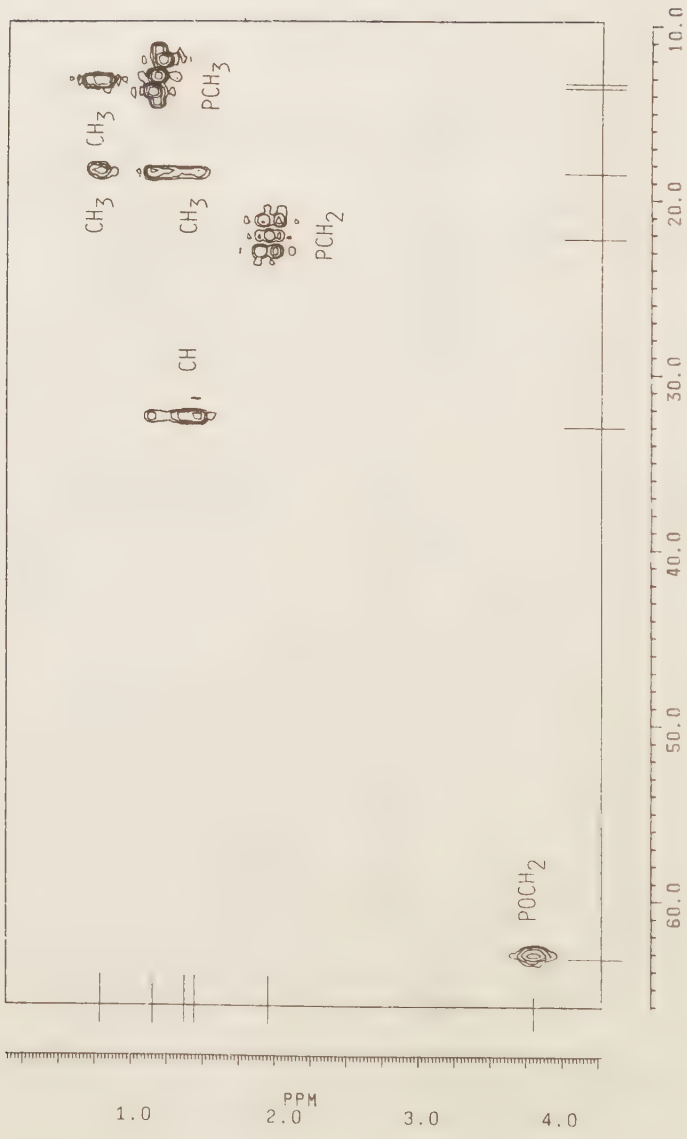


Abb.2.8 C,H-COSY des P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylesters 2 (15.3 % in C_6D_6), $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum: Abb.2.6 , ^1H-NMR-Spektrum: Abb.2.7

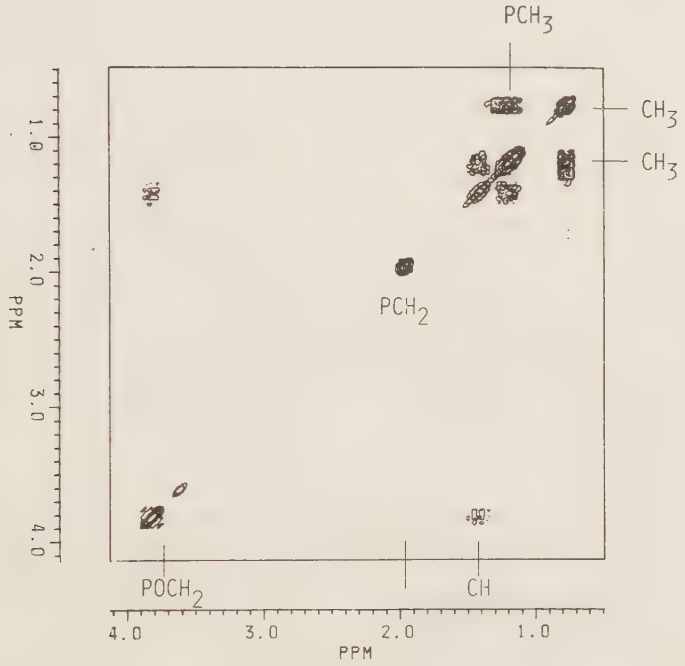


Abb.2.9 200.132 MHz H,H-COSY des P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylesters 2 (5.1 % in C_6D_6)

[1] H-NMR-Spektrum: Abb.2.7

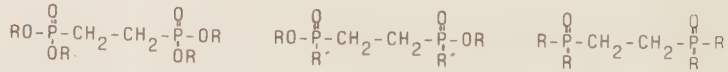
Inkrement	N/Hz	S_o/Hz	|L|/Hz	$\|J_{PP}\|$/Hz	$\|J_{PC}\|$/Hz	$\|J_{PC'}\|$/Hz
P*-CH_3	92.31	146.36	88.19	58.40	90.25	2.06
	92.39	147.39	82.46	61.08	87.42	4.97
P*-CH_2	88.58	151.00	95.19	58.61	91.89	-3.30
P*O-CH_2	6.17					
	6.14					
CH	5.73					

Tab. 2.4 Ergebnisse der X-Teil-Analysen nach Gleichung (17), (18) und Seite 17: dort werden N, S_o definiert

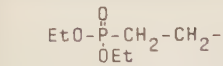
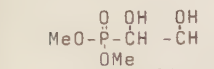
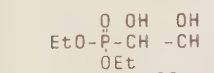
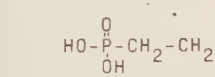
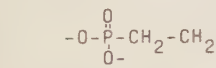
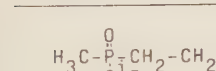
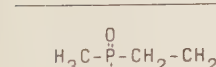
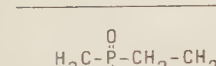
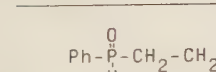
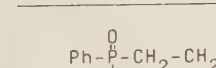
Betrachtet man nun das H,H-COSY-Spektrum (Abb.2.9), so fallen zuerst die starken Korrelationen zwischen dem CH- und den CH_3-Protonen auf. Viel schwächer ist dagegen die Korrelation zwischen dem CH-Proton und den P*O-CH_2- Protonen.

2.3.3. Die vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der diastereomeren P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylester

Für vicinale Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ in Verbindungen des Typs



resultieren charakteristische Wertebereiche. So wird beispielsweise für die 1,2-Ethanbisphosphonsäure ein größerer $^3J_{PP}$-Wert erhalten, als für die P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure

Verbindung	$^3J_{pp}$/Hz	Solvens	c
	79.3 (25)	C_6D_6	k.A.
 21	74.2 / 83.1 *	D_2O	9.1%
 22	76.6	$CDCl_3$	9.3%
 8	75.0	D_2O	0.25 M
	67.1	D_2O/KOH	0.25 M (τ =10.0)
 2	58.4 / 61.1 *	C_6D_6	15.3%
 7	62.1	D_2O	0.25 M
	58.7	D_2O/KOH	0.25 M (τ = 4.5)
	51.8 (24)	$CDCl_3$	k.A.
	45.2 (31)	Ligroin	k.A.

Tab. 2.5 Vicinale Kopplungskonstanten $^3J_{pp}$ in Verbindungen des vierfachkoordinierten Phosphors (P-C-C-P) c=Konzentration, k.A.=keine Angabe, *=beide Diastereomeren

In Tabelle 2.5 sind P-P-Kopplungen über drei Bindungen des vierfachkoordinierten Phosphors aufgelistet.
Ein Datenvergleich ergibt für diese Verbindungen folgende Relation:

$^3J_{PP}(\text{-P(O)(OR)}_2) > {}^3J_{PP}\text{(-P(O)(OR)R)} > {}^3J_{PP}\text{(-P(O)R}_2\text{)}$

Die stereospezifischen, vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der diastereomeren P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylester 2 entsprechen mit 58.4 Hz bzw. 61.1 Hz dem Erwartungsbereich für die Systeme RO-$\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{R}{P}}$-$CH_2$-$CH_2$-$\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{R}{P}}$-OR

Durch Röntgenstrukturanalyse ist nun für die 1,2-Ethanbisphosphonsäure eine trans-Konformation der Struktureinheit P-C-C-P gesichert, was nach MNDO-Rechnungen für die P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure ebenfalls zutrifft.[32, 33] Die konformationsbestimmten Kopplungen $^3J_{PP}$ der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure und des entsprechenden Dianions sind mit 62.1 Hz und 58.7 Hz direkt vergleichbar mit den $^3J_{PP}$-Werten der diastereomeren P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylester 2. In dem hier untersuchten P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylester 2 sollte also eine trans-Konformation für die Struktureinheit P-C-C-P vorherrschen.

2.4. P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure-triisobutylester

Im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 3 resultieren, wie bereits in der vorausgegangenen Diplomarbeit ausführlich beschrieben, vier AMX-Spektren.[5] Diese Studien haben ebenfalls ergeben, daß gilt:

$$\delta_{P(P^*CH_2)} > \delta_{P(P^*{}_2CH)}$$

Die chemischen Verschiebungen δ_P (siehe Tab.2.6) sind somit dem Inkrement P^*CH_2 zuzuordnen. J_{23} ist dann die geminale Kopplung in $P^*{}_2CH$ und J_{12}, sowie J_{13} sind vicinale Kopplungskonstanten.

AMX-Systeme No.:

	1	2	3	4
Die chemischen Verschiebungen δ_P:				
δ_1	53.41	53.13	52.89	52.78 ppm
δ_2	50.90	50.93	50.35	51.00 ppm
δ_3	50.41	49.58	49.63	50.32 ppm
Die Kopplungskonstanten J_{PP}:				
J_{12}	13.45	14.17	14.44	21.37 Hz
J_{13}	24.03	21.79	19.86	14.34 Hz
J_{23}	-0.01	1.16	2.81	4.80 Hz
Gewicht	3.00	4.20	1.00	2.06

Tab.2.6 ^{31}P-Daten des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 3, entsprechend der ABC-Iteration Ref.5
Gewicht = relativer Anteil des Isomeren im Gemisch

Die für J_{12} und J_{13} vorliegenden Werte werden hier unter Annahme eines Karplus-Verhaltens für $^3J_{PP}$ Diederwinkeln φ zugeordnet. Die jeweils größten Werte sind dann als trans-Kopplung zu interpretieren, entsprechend der von H.Kagan angegebenen Funktion $^3J_{PP}(\varphi)$ (Abb.2.10). Ein Minimum für $^3J_{PP}$ liegt bei einem Diederwinkel von circa 90° vor.

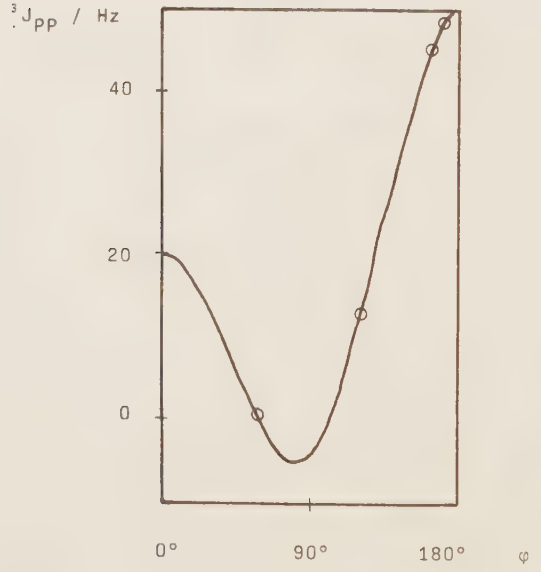
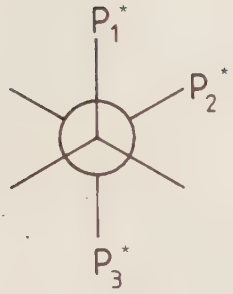


Abb.2.10 Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ vom Diederwinkel für 1,2-Diphosphindisulfide mit der Struktureinheit [34]

Eine analoge Funktion wird für die Ester 1-5 angenommen. (siehe auch Ref. 17)

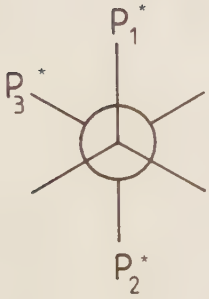
A



J_{13} = trans

J_{12} = gauche

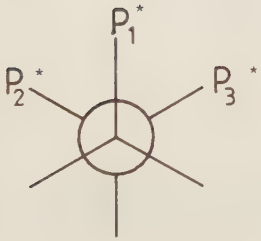
B



J_{13} = gauche

J_{12} = trans

C



J_{13} = gauche

J_{12} = gauche

Abb.2.11 Stereochemische Beziehungen der vicinalen Kopplungskonstanten und Rotationsisomere des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure-triisobutylesters 3 (P* = $-\overset{O}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{P}}}}-O^{i}Bu$)

Im Fall des dreifachsubstituierten Ethans 3 sind die in Abb.2.11 dargestellten Grenzstrukturen denkbar.
Die in diesem Gleichgewicht bevorzugte Konformation entspricht nun einer Struktur A bzw. B. Eine Struktur C würde durch zwei vicinale Kopplungen gleicher Größenordnung charakterisiert. Es werden aber jeweils zwei unterschiedliche Parameter erhalten, so daß zwei P*-Funktionen annähernd trans-ständig sein sollten. Im statistischen Mittel über Spezies 1 bis 4 resultiert für die trans-P-P-Kopplung ein Wert von 20.0 Hz und für die gauche-P-P-Kopplung ein Wert von 14.1 Hz. Für die Isomeren 1 bis 4 können also die idealisierten, das Gleichgewicht bestimmenden Grenzstrukturen A bzw. B angegeben werden.

2.4.1 ^{13}C- und ^{1}H-Daten

Die $^{13}C\{^{1}H\}$- und ^{1}H-NMR-Spektren des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 3 sind sehr komplex, wie aus Abb.2.12 und 2.13 ersichtlich. Jedes Diastereomere erzeugt einen eigenen, spezifischen Datensatz, so daß jeweils eine Superposition von vier Einzelspektren resultiert. Die stereospezifischen ^{13}C- und ^{1}H-NMR-spektroskopischen Datensätze der vier Diastereomerenpaare sind auf Grund der Komplexität der Spektren nicht extrahierbar, es können aber die mittleren chemischen Verschiebungen erhalten werden.

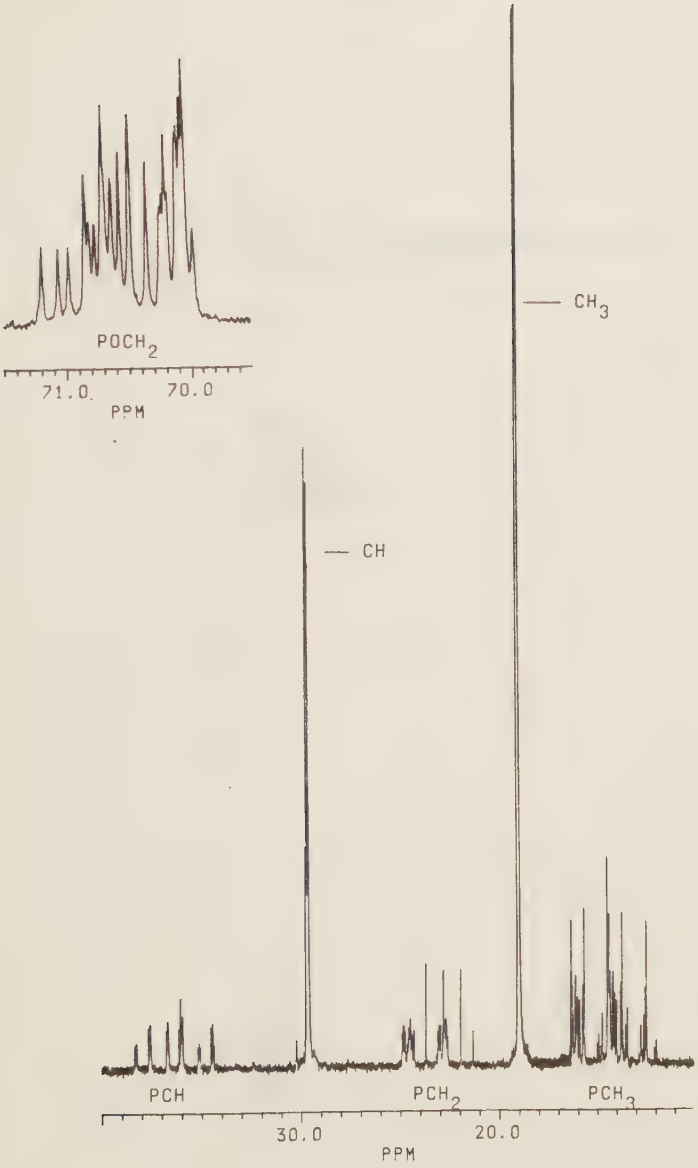


Abb.2.12 50.132 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantris-phosphinsäuretriisobutylesters 3 (15.4 % in C_6D_6)

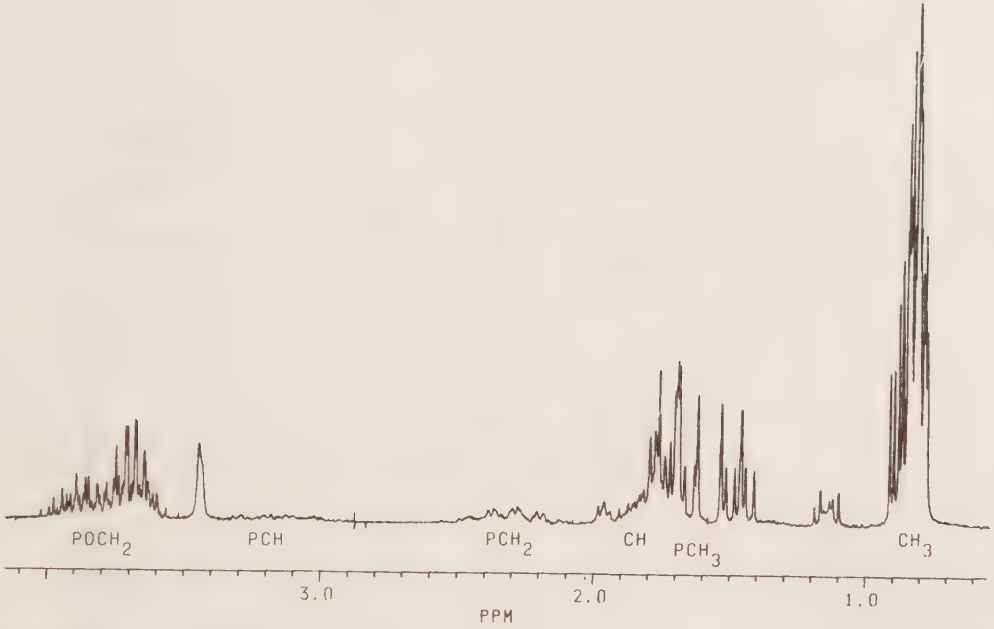


Abb.2.13 200.132 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethan - trisphosphinsäuretriisobutylesters 3 (5.1 % in C_6D_6)

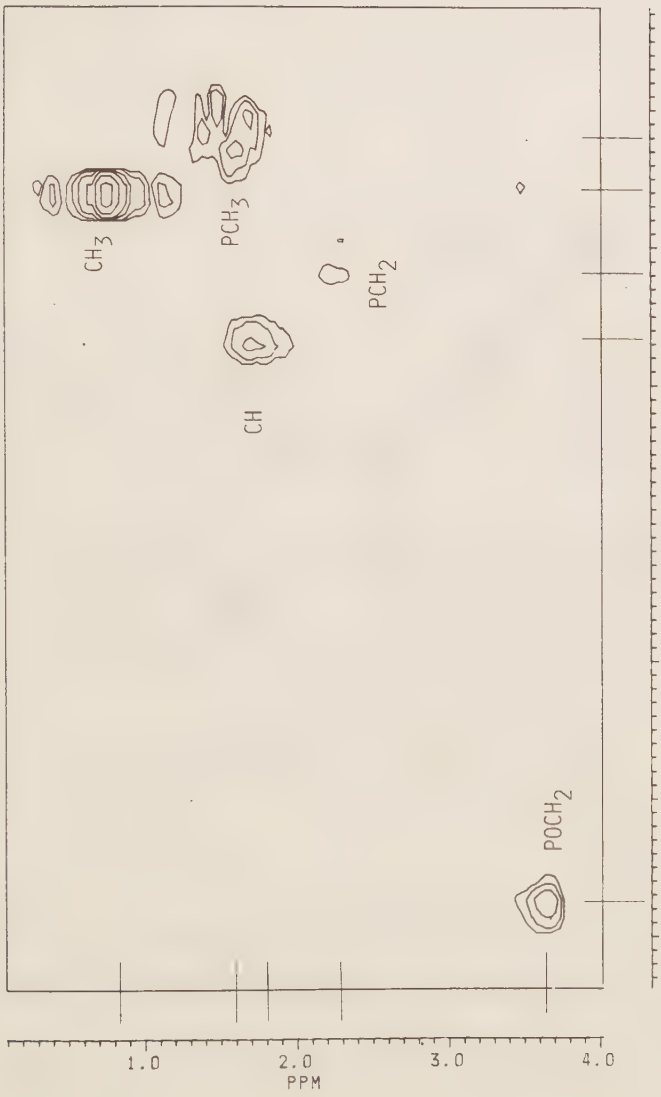


Abb.2.14 C,H-COSY des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 3 (15.4 % in C_6D_6), $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum: Abb.2.12 ^1H-NMR-Spektrum: Abb.2.13

δ_C/ppm	Zuordnung	δ_C/ppm	Zuordnung
14.0	P*-CH_3	29.5	P*O CH_2-$CH(CH_3)_2$
19.0	P*O-CH_2-$CH(CH_3)_2$	36.5	P^*_2CH-CH_2P*
23.5	P^*_2CH-CH_2P*	70.5	P*O CH_2-$CH(CH_3)_2$

Tab. 2.7 mittlere chemische Verschiebungen δ_C des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure-triisobutylesters 3

Analysiert man nun die vorliegende C,H-Korrelation (Abb.2.14), so können auch die mittleren ^{1}H-chemischen Verschiebungen des Isomerengemisches angegeben werden.

δ_H/ppm	Zuordnung	δ_H/ppm	Zuordnung
0.80	P*O-CH_2-$CH(CH_3)_2$	2.30	P^*_2CH-CH_2P*
1.50	P*-CH_3	3.20	P^*_2CH-CH_2P*
1.75	P*O-CH_2-$CH(CH_3)_2$	3.70	P*O-CH_2-$CH(CH_3)_2$

Tab. 2.8 mittlere chemische Verschiebungen δ_H des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure-triisobutylesters 3

Das H,H-COSY-Spektrum (Abb.2.15) bestätigt diese Zuordnung. Die Protonen des Ethangerüsts P*CH_2-CHP^*_2 zeigen starke homonukleare Korrelationen. Ebenfalls durch H-H-Kopplungen verknüpft sind die Protonen des Isobutylrestes.

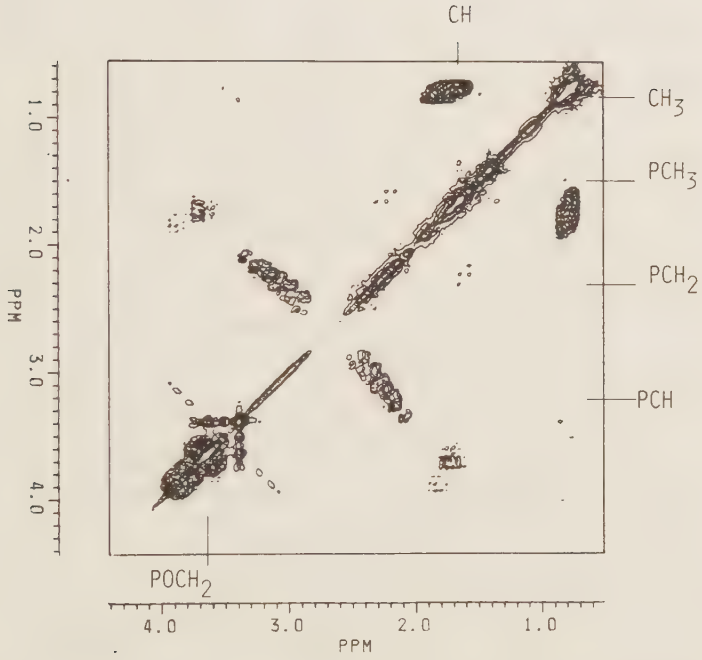


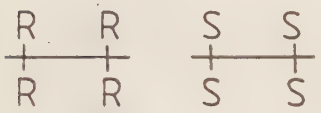
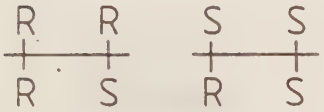
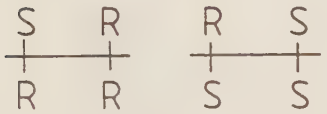
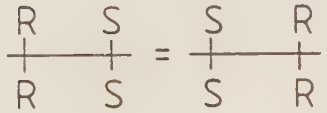
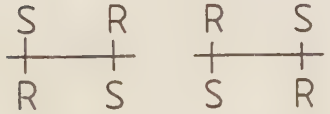
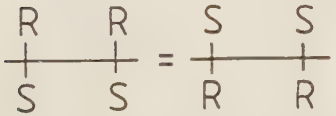
Abb.2.15 200.132 H,H-COSY des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 3 (5.1 % in C_6D_6)

^{1}H-NMR-Spektrum: Abb.2.13

2.5. P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakis-phosphinsäuretetraisobutylester

Der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylester, das vierfachsubstituierte Ethanderivat 4, ist im Hinblick auf die zu erwartenden Spektren die komplexeste Spezies der hier untersuchten systematischen Reihe von Ethan-Oligo-Phosphinsäureestern. Durch Einführung von vier chiralen Phosphorzentren P* in ein Ethangerüst, wobei P* sowohl R-, als auch S-Konfiguration haben kann, wird eine definierte Anzahl (2^4 =16) Stereoisomerer erzeugt. Nach Berechnungen mit dem Programm ISO[35] resultieren sechs Enantiomerenpaare. ISO kann allerdings Enantiomerenpaare nicht exakt berechnen. Wie aus Tabelle 2.9 hervorgeht, gibt es vier Enatiomerenpaare und zwei meso-Formen. In den NMR-Spektren dieses Esters sollten nun in achiralen Solventien Superpositionen von Einzelspektren von sechs Diastereomeren resultieren. Das trifft, wie bereits unter 2.1. erläutert, nur bei einer ungehinderten Rotation um die σ-C-C-Achse zu. In diesem Fall resultieren dann die in der folgenden Tabelle angegebenen Erwartungsspinsysteme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR.

Das $^{31}P\{^1H\}$-Gesamtspektrum ist äußerst kompliziert. Entgegen der Vorraussage nach Tab.2.9 findet man keine symmetrischen Spinsysteme vom $[AB]_2$-Typ.

Enantiomerenpaar	Spinsystem
	$[AB]_2$
	A B C D
	A B C D
	$[AB]_2$
	A_4
	$[A B]_2$

Tab.2.9 Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der stereoisomeren P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylester 4 zu erwartende Spinsysteme unter Voraussetzung freier Rotation um die σ-C-C-Achse des Ethangerüsts

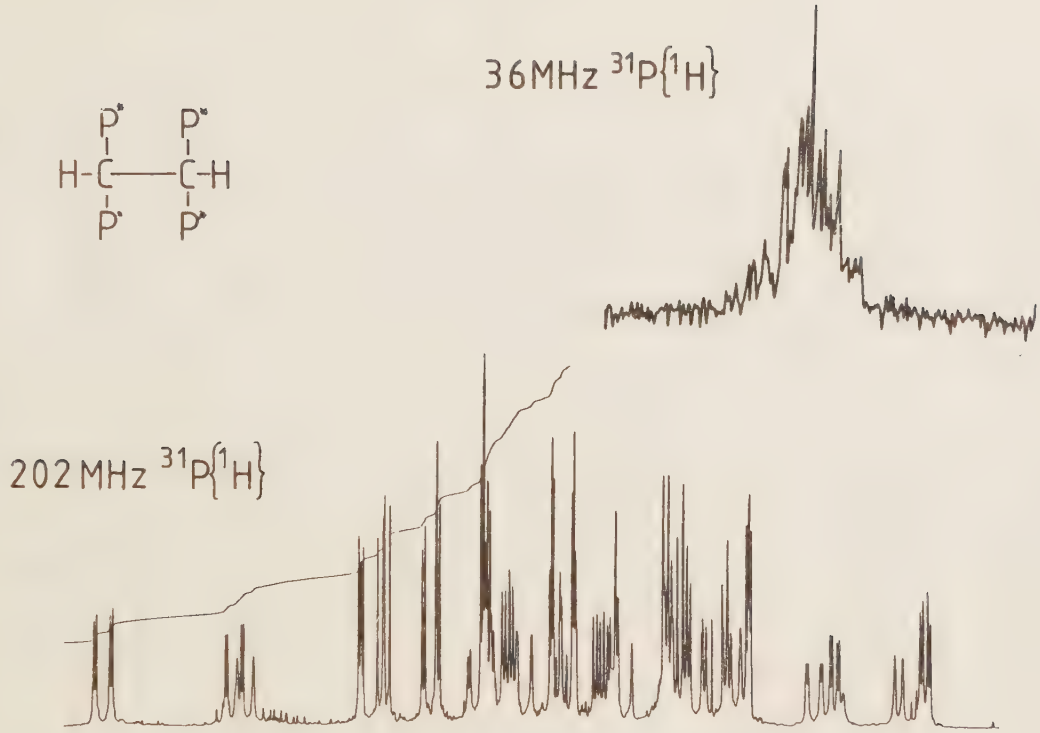


Abb.2.16 36 und 202 MHz $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 (Solvens: Aceton)

Weitere Aussagen bezüglich der Interpretation dieses 1D-NMR-Spektrums sind schon auf Grund der Komplexität und großen Linienzahl nicht möglich. Eine weitere Ursache liegt darin, daß bei einer direkten Analyse nach konventionellen Methoden zunächst von den Erwartungsspinsystemen ausgegangen werden muß. Dieser Ansatzpunkt führt aber bei einer möglichen Rotationsbehinderung des Systems nicht weiter, weil dann die Erwartungsspinsysteme nicht mehr mit den tatsächlichen übereinstimmen. Auch muß in diesem Fall das Auftreten von Rotationsisomeren mitberücksichtigt werden. Wenn ein eingefrorenes Konformationsgleichgewicht vorliegt, kann die Anzahl der NMR-spektroskopisch beobachtbaren Individuen nicht mehr vorhergesagt werden.

Bei einer solchen Problemstellung ist der Versuch einer klassischen Analyse nicht sinnvoll. Auch eine automatische Analyse [36] kann hier nicht erfolgen, weil ein Komponentengemisch vorliegt.

Wie im folgenden gezeigt wird, führt die Anwendung 2D-NMR-spektroskopischer Methoden dagegen zum Erfolg.

2.5.1. Problemlösung durch P,P-COSY

Für die Lösung des beschriebenen Problems bietet sich eine P,P-Korrelation an.

Die Analyse des COSY-Spektrums (Abb. 2.17) ermöglicht die eindeutige Separation von sechs Hauptkomponenten.

COSY 45* [22,34]

Markierung der sechs Hauptkomponenten

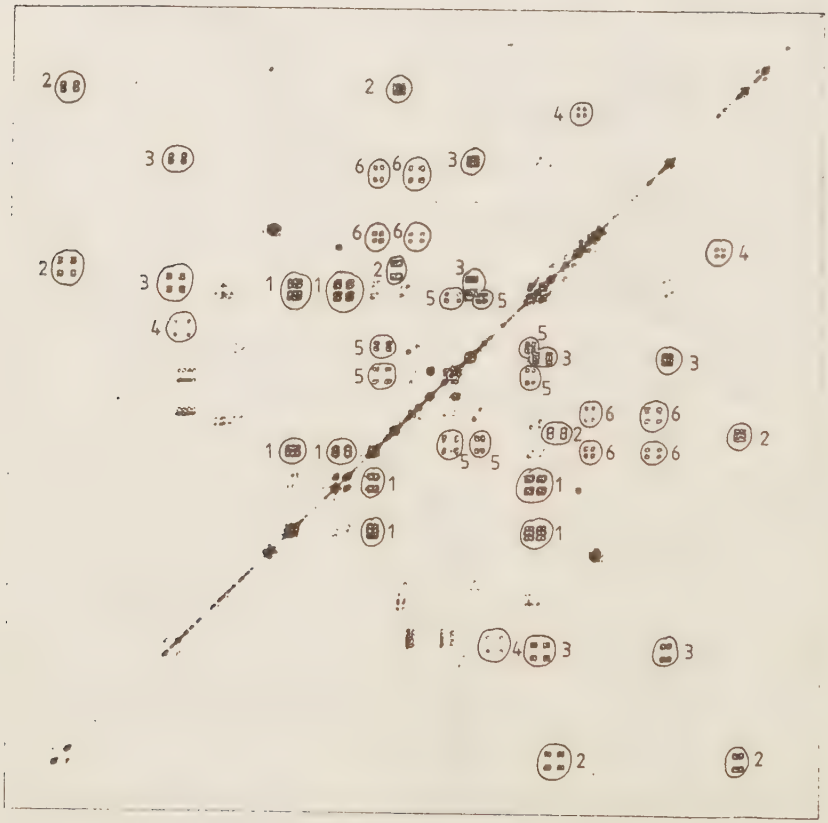


Abb.2.17 202 MHz-P,P-COSY des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 (Solvens: Aceton)

* 45° Mischungsimpuls

COSY 45

Markierung weiterer Systeme geringerer statistischer Häufigkeit

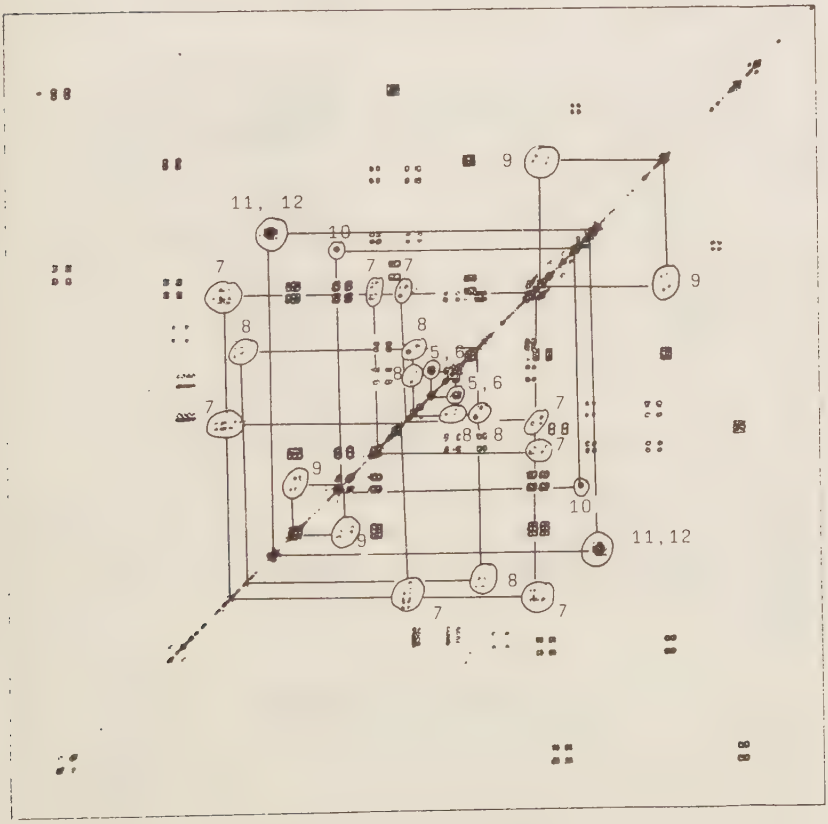


Abb.2.18 202 MHz P,P-COSY des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,-2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 (Solvens: Aceton)

Für die Komponenten 1 bis 3, 5 und 6 liegen vier Paare korrespondierender Cross-Peaks symmetrisch zur Diagonalen vor, für Spezies 4 zwei, wie in Abbildung 2.17 markiert. Diese sechs P4-Systeme sind vom ABCD-, beziehungsweise vom AMPX-Typ und ein sicheres Indiz für eine Behinderung der Rotation um die σ-C-C-Achse des Ethangerüsts. Für den Fall freier Rotation wären ja ein A_4, drei $[AB]_2$und zwei ABCD-Systeme zu erwarten (Tab.2.9).

Durch Analyse des P,P-COSY-Spektrums können zudem weitere sechs Komponenten geringerer Intensität bzw. statistischer Häufigkeit nachgewiesen werden (Abb.2.18). Drei dieser Isomeren sind in Analogie zu den sechs Hauptkomponenten vom AMPX-Typ. Es können somit zwölf Systeme identifiziert werden. Dieses 2D-Experiment ermöglicht also eine spektroskopische Separation der Isomeren, verbunden mit der Bestimmung der Spinsysteme.

Jetzt können auch die Spektren der sechs Hauptkomponenten des Stereoisomerengemisches im 1D-NMR-Spektrum identifiziert werden (Abb. 2.19). Durch konventionelle Spinanalyse werden nun die experimentellen Daten, also die chemischen Verschiebungen δ_P und die Kopplungskonstanten $^nJ_{PP}$ extrahiert.

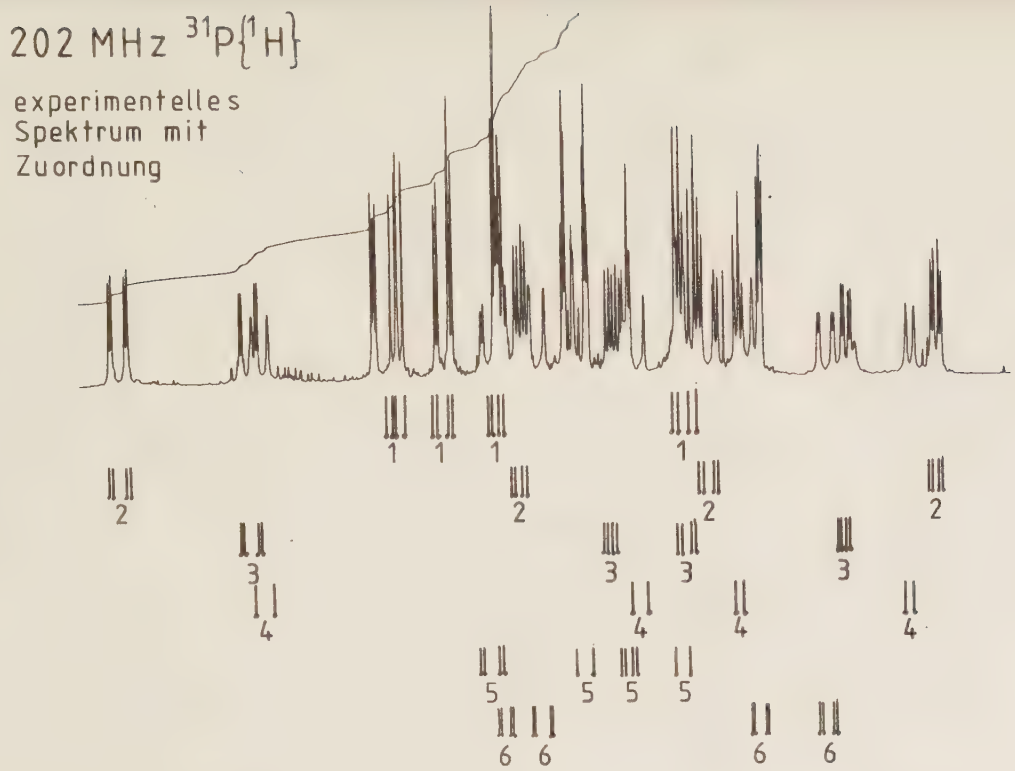


Abb.2.19 202 MHz $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 mit Angabe der für die sechs Hauptkomponenten aus dem P,P-COSY (Abb.2.17) resultierenden Zuordnung

2.5.2. ^{31}P-Daten der 6 Hauptkomponenten

Simulation und Iteration der experimentellen Daten mit LAOCOON III liefert die im folgenden tabellarisch aufgeführten Parameter (Tab. 2.10) für die sechs Hauptkomponenten. Diese sind nach abnehmendem Gewicht geordnet und durchnummeriert. Die mit diesen ^{31}P-Daten simulierten Einzelspekspektren der Komponenten zeigt Abbildung 2.20.

ABCD-Systeme No.:

	1	2	3	4	5	6	
Die chemischen Verschiebungen δ_P:							
δ_1	50.88	53.69	52.38	52.26	49.94	49.83	ppm
δ_2	50.41	49.64	48.73	48.48	49.05	49.48	ppm
δ_3	49.87	47.75	47.94	47.43	48.58	47.26	ppm
δ_4	47.99	45.45	46.36	45.72	48.03	46.56	ppm
Die Kopplungskonstanten J_{PP}:							
J_{12}	0.	0.	0.	33.1	31.3	0.	Hz
J_{13}	13.7	32.6	32.3	0.	5.2	16.8	Hz
J_{14}	11.1	5.6	4.7	0.	0.	4.1	Hz
J_{23}	5.8	7.0	7.9	0.	0.	2.5	Hz
J_{24}	29.6	14.9	14.5	0.	0.	29.6	Hz
J_{34}	0.	0.	0.	16.2	16.0	0.	Hz
RMS	0.037	0.076	0.030	0.040	0.093	0.041	
Gewicht	1.00	0.68	0.56	0.47	0.42	0.40	

Tab.2.10 ^{31}P-Daten einer 15%igen Lösung des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 in Aceton, ABCD-Analyse und Iteration mit hohem AMPX-Charakter, künftig als "AMPX" vereinfacht bezeichnet.

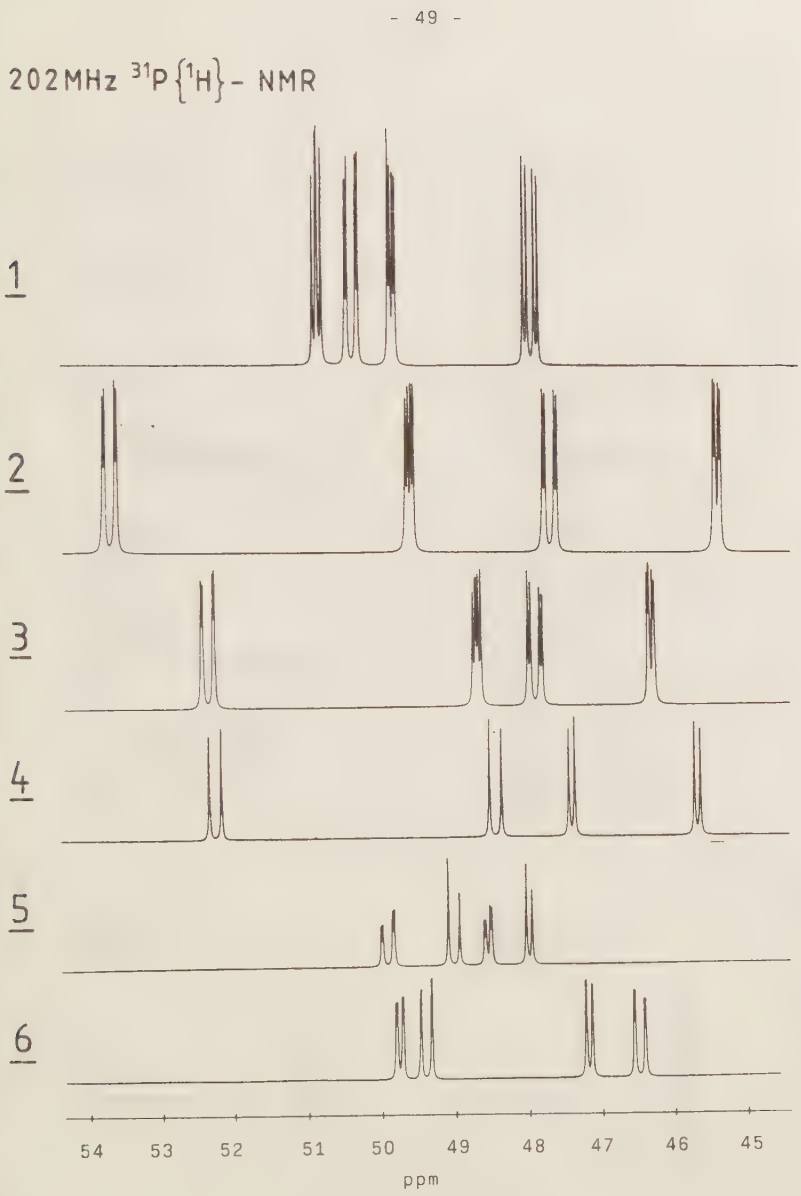


Abb.2.20 simulierte $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Hauptkomponenten 1-6 des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4

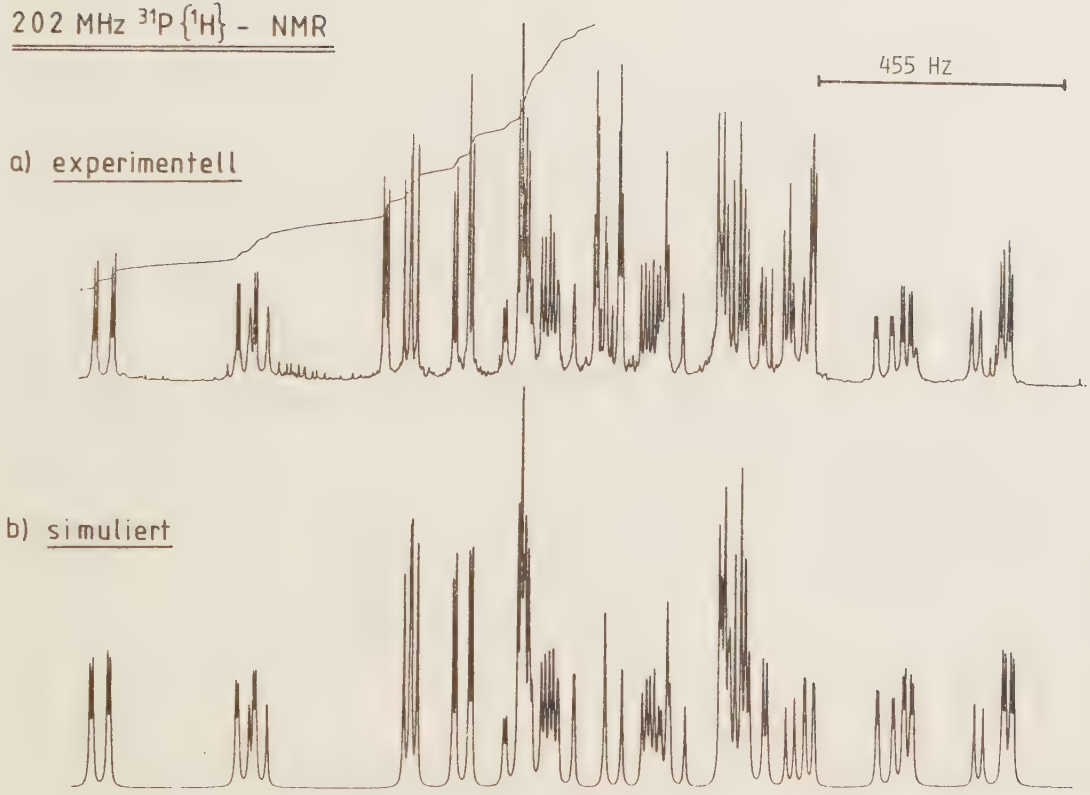


Abb.2.21 202 MHz $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des P,P',P'',P'''-Tetramethyl 1,1,2,2-Ethantetrakis-phosphinsäuretetraisobutylesters 4 a)experimentelles Spektrum b)nach iterativer Verfeinerung simuliertes Gesamtspektrum der Hauptkomponenten 1,6

Die ^{31}P-chemischen Verschiebungen liegen in einem Bereich von 45.5 bis 53.7 ppm. Für jede der sechs Hauptkomponenten findet man eine Kopplungskonstante $^{n}J_{PP}$ in der Größenordnung von 29.6 bis 33.1 Hz, eine mittlere von 13.7 bis 16.8 Hz, sowie maximal zwei kleinere von 2.5 bis 11.1 Hz.
Das Gesamtspektrum (Abb.2.21) wird durch Addition der sechs Teilspektren, Variation der Halbwertsbreiten und der Wichtungsfaktoren mit dem Programm INITI simuliert.

2.5.3. Interpretation der ^{31}P-Daten

Für die sechs Hauptkomponenten des untersuchten Esters 4 resultieren strukturcharakteristische Parametersätze, die Anlaß zu der in Abbildung 2.22 skizzierten Molekülgeometrie geben.

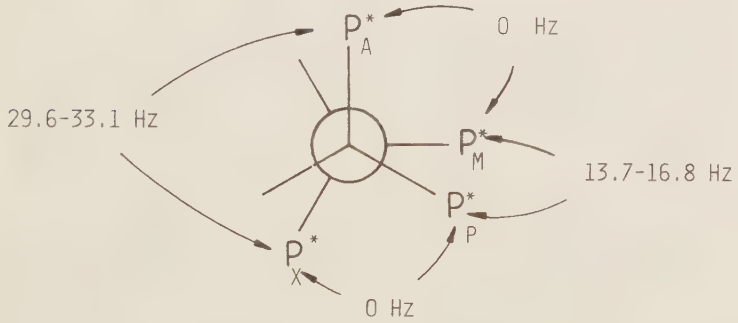


Abb. 2.22 abgeschätzte Molekülgeometrie der Komponenten 1 bis 6 des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 mit Angabe der Erwartungsbereiche für die vicinalen Kopplungskonstanten $^{3}J_{PP}$

AMPX-Systeme No.:

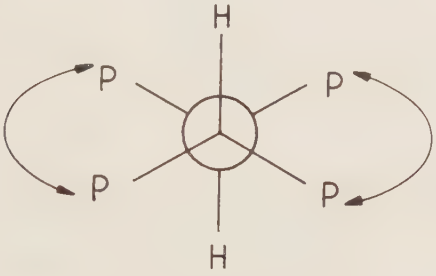
$^nJ_{PP}$/Hz	n	1	2	3	4	5	6
J_{AX}	3	29.6	32.6	32.3	33.1	31.3	29.6
J_{MP}	3	13.7	14.9	14.5	16.2	16.0	16.8
J_{AM}	3	0.	0.	0.	0.	0.	0
J_{PX}	3	0.	0.	0.	0.	0.	0.
J_{AP}	2	-5.8	-5.6	-4.7	0.	-5.2	-2.5
J_{MX}	2	-11.1	-7.0	-7.9	0.	0.	-4.1

Tab.2.11 Stereospezifische Kopplungskonstanten $^nJ_{PP}$ der sechs Hauptkomponenten des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4, vgl. Tab.2.10

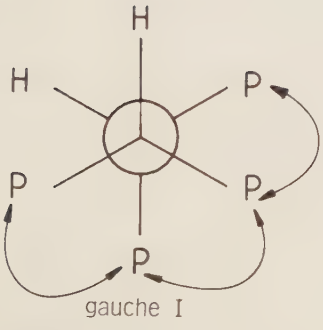
Die größte Kopplung (29.6 bis 33.1 Hz) ist sicher eine trans-Kopplung, wie wir schon im Fall des P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 3 gezeigt haben. Die in allen sechs Fällen erhaltene Kopplung im Bereich von 13.7 bis 16.8 Hz ist als gauche-Kopplung zu interpretieren. In keinem der sechs Teilspektren (Abb. 2.20) werden die vicinalen Kopplungskonstanten J_{AM} und J_{PX} aufgelöst. Da sich die Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ durch ein Minimum bei einem Diederwinkel von circa 90° auszeichnet,[34] erhält man für die Diederwinkel φ_{AM} und φ_{PX} Werte von circa 90°.

Für die Komponenten 1 bis 6 resultiert eine verzerrte gauche-Konformation (Abb.2.22) mit den in Tabelle 2.11 aufgelisteten, strukturcharakteristischen Kopplungskonstanten $^nJ_{PP}$

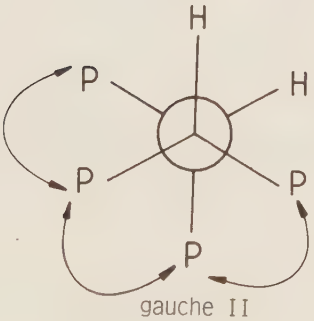
Im Vergleich zu den möglichen anti-, gauche I- und gauche II-Konformationen ist hier die Anzahl der g-Wechselwirkungen minimal. (siehe Abb. 2.22)



anti



gauche I



gauche II

Abb.2.23 anti-, gauche I- und gauche II- Konformation- die g-Wechselwirkungen sind gekennzeichnet

In den beiden gauche-Konformationen resultieren drei g-Wechselwirkungen im Vergleich zu zwei g-Wechselwirkungen

in der anti-Form. Die anti-Form sollte also bevorzugt sein.

Betrachtet man nun die verzerrte gauche-Konformation (Abb. 2.22), so beträgt die Anzahl der P*-P* - Wechselwirkungen eins. Eine Stabilisierung vierfachsubstituierter Ethane in einer verzerrten gauche-Konformation ist auch bei 1,1,2,2 - Tetraalkylethanen nachgewiesen worden.[37-41]

2.5.4. Auflösungsoptimierung durch Solvensvariation

Wie aus Tabelle 2.11 hervorgeht, werden für die Hauptkomponenten 1, 2, 3 und 6 jeweils vier von maximal sechs möglichen Kopplungskonstanten, J_{AX}, J_{MP}, J_{AP} und J_{MX} erhalten. Für Komponente 5 sind die vicinalen Kopplungen J_{AX} und J_{MP}, sowie die geminale Kopplung J_{AP} aus dem $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum extrahierbar. Im Fall von Spezies 4 können nur die trans- und gauche-Kopplungen J_{AX} und J_{MP} erhalten werden. Die Zuordnung der P*-Funktionen am Ethangerüst ist in diesem Fall nicht eindeutig (siehe Abb.2.24)

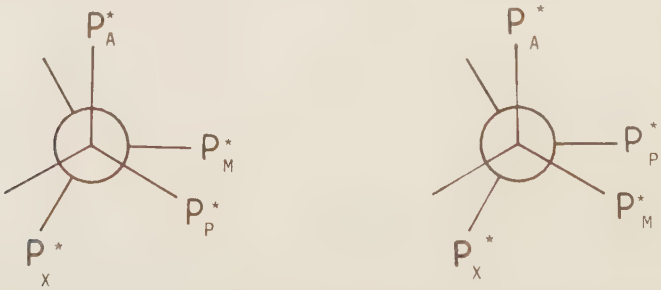


Abb.2.24 Mögliche Anordnungen der P*-Funktionen am Ethangerüst für Komponente 4 des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4

Um auch für diese Komponente eine eindeutige Zuordnung bezüglich der Anordnung der P*-Funktion am Ethangerüst treffen zu können, wurden P,P-Korrelationen des Esters 4 in anderen Solventien durchgeführt. Das COSY-Experiment ist auch bei dieser Problemstellung dem 1D-Experiment vorzuziehen, da die Anzahl der betreffenden Cross-Peaks und deren Feinaufspaltung sofort Aussagen hinsichtlich der aufgelösten Kopplungen ermöglicht.

Unsere .Untersuchungen haben nun gezeigt, daß in Benzol-d_6 und Toluol-d_8 eine veränderte Rotamerenvorzugskonformation vorliegt. Im P,P-COSY-Spektrum einer 14.2% igen Lösung des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 in Benzol-d_6 liegen für Komponente 4 drei Paare korrespondierender Cross-Peaks symmetrisch zur Diagonalen vor (Abb.2.26). Nur zwei korrespondierende Paare wurden für eine Lösung in Aceton erhalten (Abb. 2 17). Aus dem $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum in Benzol (Abb.2.25) können nun auch die Kopplungskonstanten erhalten werden, die in Aceton nicht aufgelöst werden konnten (Tab.2.12).

AMPX-Systeme	No.:				
$^nJ_{PP}$/Hz	n	2	3	4	6
J_{AP}	2			3.4	
J_{PX}	3	1.0	0.4		1.5
J_{AM}	3	0.7			

Tab.2.12 Stereospezifische Kopplungskonstanten $^nJ_{PP}$ der Komponenten 2,3,4 und 6 des P,P',P'',P'''-Tetrametyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 für eine 14.2%ige Lösung in Benzol, die in Aceton nicht aufgelöst werden können

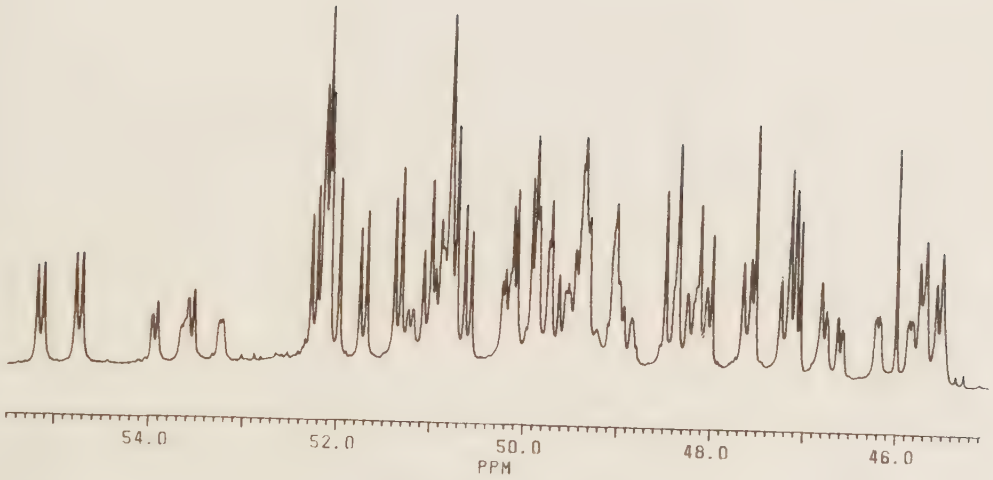


Abb.2.25 81.015 MHz $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 (14.2 % in C_6D_6)

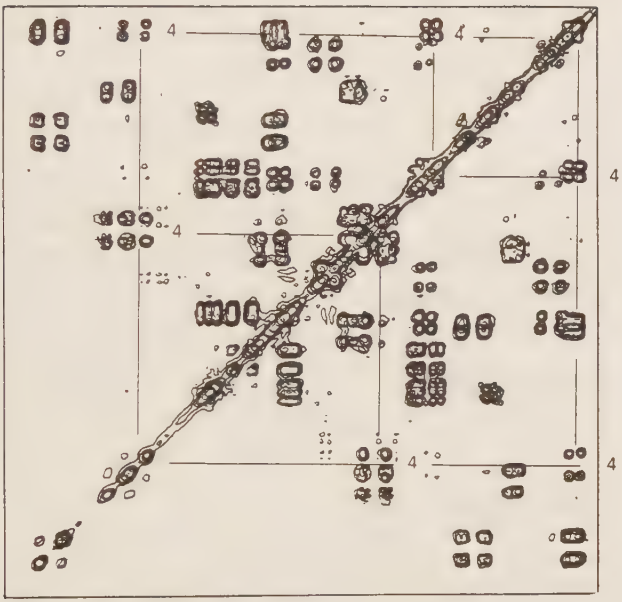


Abb.2.26 81.015 MHz P,P-COSY des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 (14.2 % in C_6D_6)

markiert sind die Korrelationen für Hauptkomponente 4

Das Zuordnungsproblem im Fall der Komponente 4 ist durch dieses Experiment gelöst und es können für alle sechs Hauptkomponenten die stereospezifischen chemischen Verschiebungen δ_P angegeben werden.

AMPX-Systeme	No.:					
δ_P/ppm	1	2	3	4	5	6
δ_A	50.41	53.69	52.38	52.26	49.94	49.48
δ_M	50.88	49.64	48.73	47.43	48.03	49.83
δ_P	49.87	45.45	46.36	45.72	48.58	47.26
δ_X	47.99	47.75	47.94	48.48	49.05	46.56

Tab. 2.13 Stereospezifische chemische Verschiebungen δ_P der sechs Hauptkomponenten des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4

2.5.5. Exchange 2D-NMR

Nach Analyse des P,P-COSY-Spektrums (Abb.2.17 und 2.18) liegt das Stereoisomerengemisch des Esters 4 in Form von sechs Hauptkomponenten und sechs weiteren P4-Systemen geringerer statistischer Häufigkeit vor.

Für die sechs Hauptkomponenten resultieren AMPX-Systeme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum korrespondierend mit einer asymmetrischen Molekülgeometrie infolge behinderter Rotation um die σ-C-C-Achse. Ob die Hauptkomponenten 1-6 den sechs möglichen Diastereomeren entsprechen, wird hier durch ein pha-

sensensitives NOESY geklärt.[42] In einem solchen Spektrum werden nur Korrelationspeaks von intramolekular austauschenden Kernen beobachtet; korrelierende Peaks sind jeweils symmetrisch zur Hauptdiagonalen angeordnet. Ein Austausch für die sechs Hauptkomponenten des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 kann für Temperaturen größer/gleich 45 °C beobachtet werden.

Aus der Analyse des vorliegenden NOESY-Spektrums geht hervor, daß vier der sechs denkbaren Diastereomeren vorliegen (Abb.2.32 bis 2.34). Man findet zwei Systeme mit jeweils zwei Datensätzen, die Rotamerenpaare 1-3 und 4-6, sowie die Komponenten 2 und 5 mit jeweils einem Datensatz. Für alle sechs Diastereomeren wären 2 x 2 und 4 x 1 Datensätze zu erwarten (Abb.2.32 bis 2.34).

Die Rotamerenpaare 1-3 und 4-6, sowie die Komponenten 2 und 5 entsprechen also vier Diastereomeren.

Da für die Komponenten 2 und 5 jeweils nur ein Datensatz im NOESY erhalten wird, können für diese die Diastereomeren RR/RS und SR/RR ausgeschlossen werden. Weitere Aussagen betreffs einer stereospezifischen Zuordnung sind zur Zeit nicht möglich.

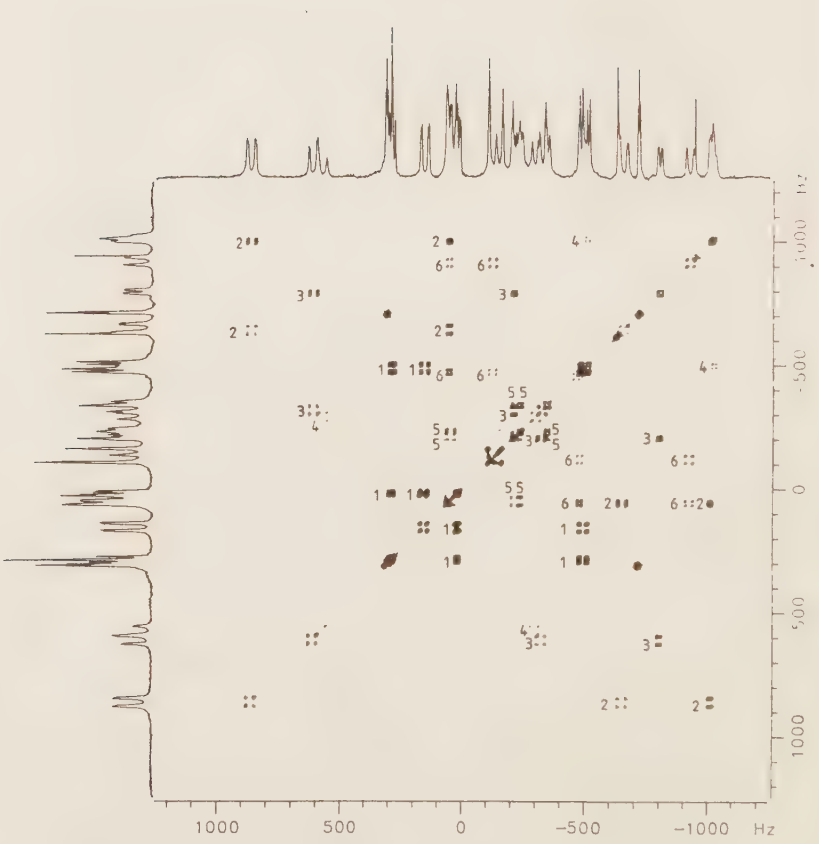


Abb.2.27 202 MHz P,P-COSY des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 ; Solvens: Toluol ; Temperatur: 45 °C

(Hauptkomponenten 1-6)

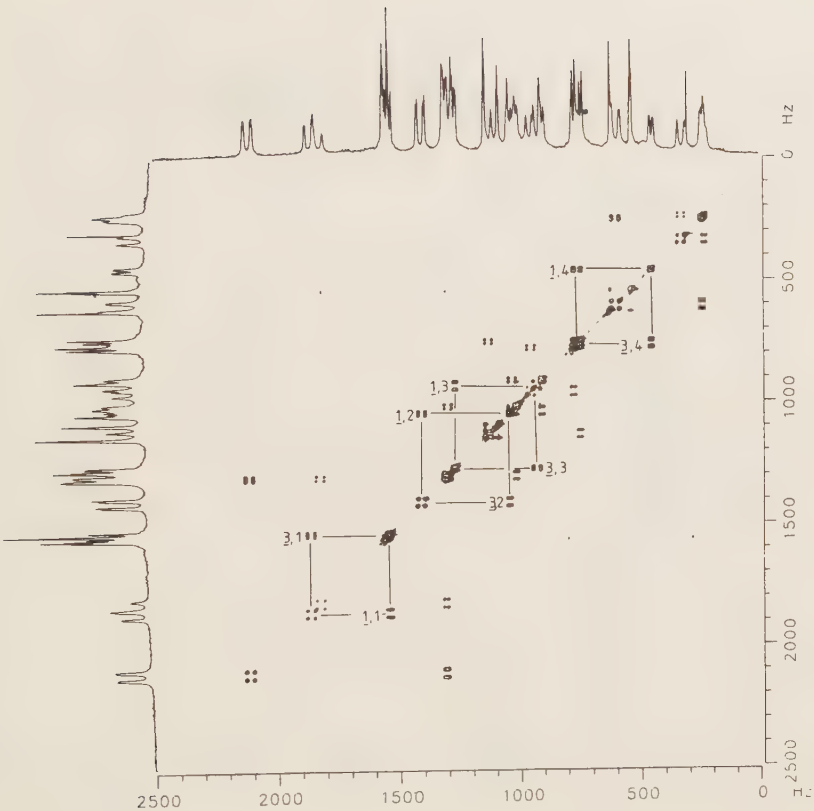


Abb.2.28 202 MHz P,P-NOESY*des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 mit Angabe der Korrelationen des Rotamerenpaars 1-3 (Solvens: Toluol; Temperatur: 45 °C)

* zu NOESY siehe Ref.42

NOESY: Akrodym für Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

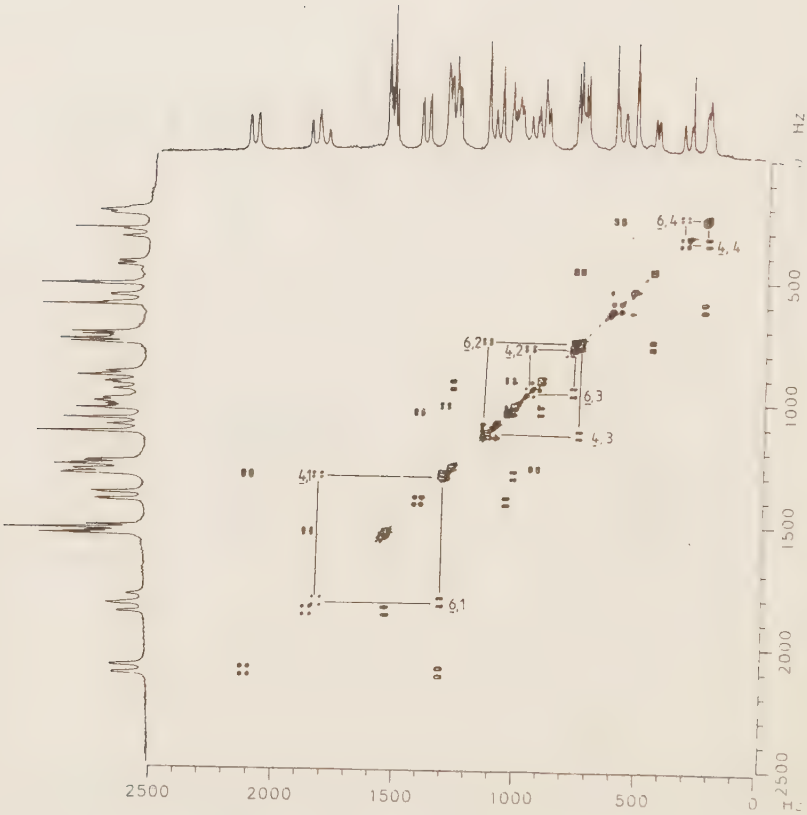


Abb.2.29 202 MHz P,P-NOESY des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 mit Angabe der Korrelationen des Rotamerenpaars 4-6 (Solvens: Toluol; Temperatur: 45 °C)

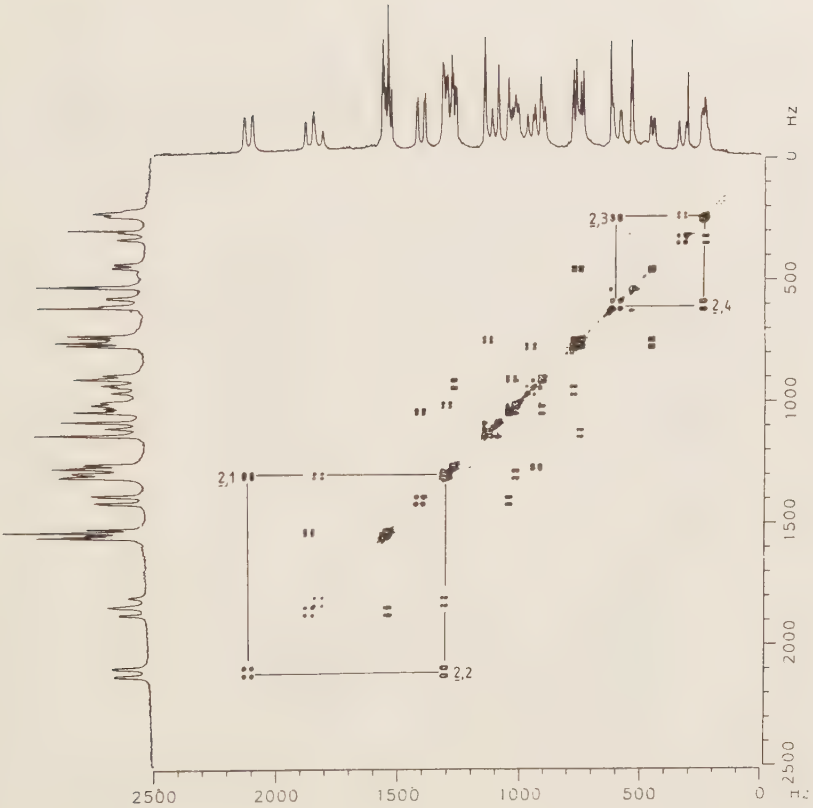


Abb.2.30 202 MHz P,P-NOESY des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 mit Angabe der Korrelationen der Spezies 2 (Solvens: Toluol; Temperatur: 45 °C)

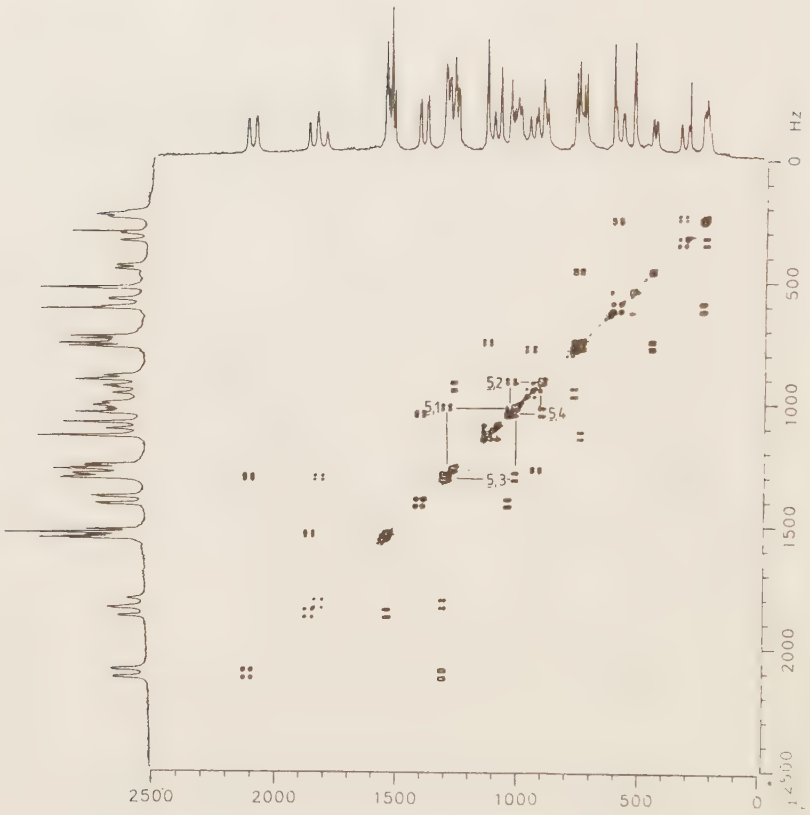


Abb.2.31 202 MHz P,P-NOESY des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 mit Angabe der Korrelationen der Spezies 5 (Solvens: Toluol; Temperatur: 45 °C)

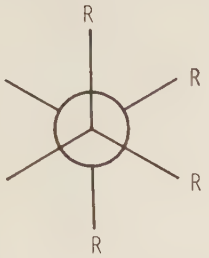
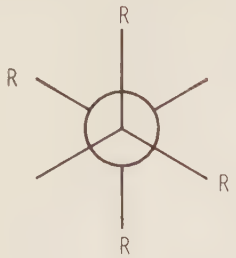
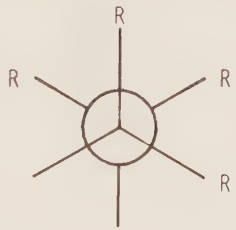
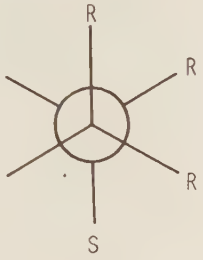
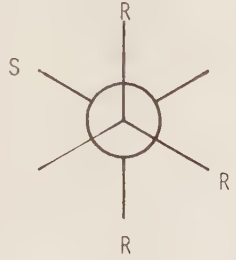
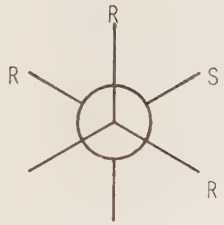
Konformationen			Anzahl der Datensätze, die im NOESY zu erwarten sind
gauche I	anti	gauche II	
			1
			2

Abb.2.32 anti- und gauche-Konformationen der Diastereomeren RR/RR und RR/RS des P,P',P'',P'''-Tetramethyl -1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters mit Angabe der im P,P-NOESY zu erwartenden Anzahl Datensätze

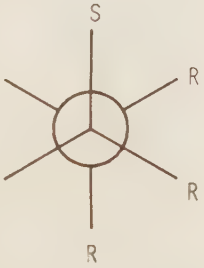
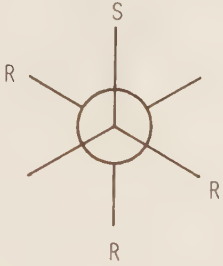
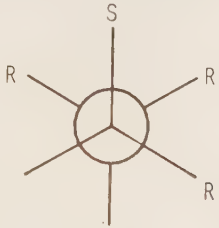
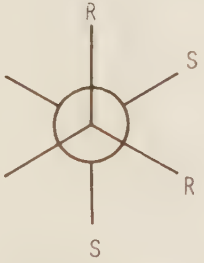
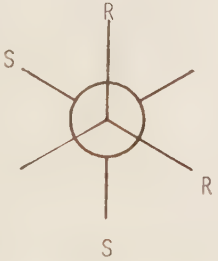
Konformationen			Anzahl der Datensätze, die im NOESY zu erwarten sind
gauche I	anti	gauche II	
			2
			1

Abb.2.33 anti- und gauche-Konformationen der Diastereomeren SR/RR und RR/SS des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-ethantetrakisphosphinsauretetraisobutylesters mit Angabe der im P,P-NOESY zu erwartenden Anzahl Datensätze

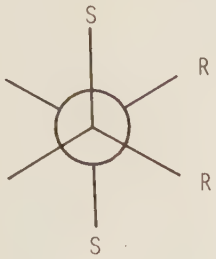
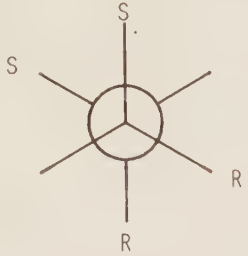
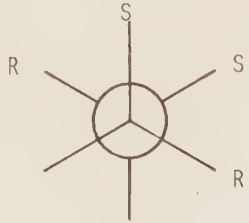
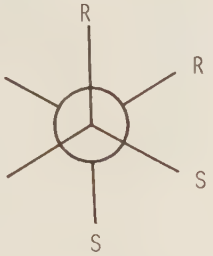
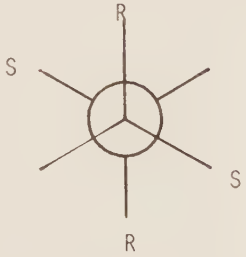
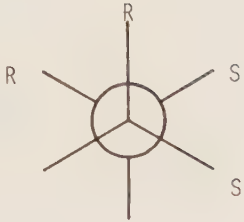
Konformationen			Anzahl der Datensätze, die im NOESY zu erwarten sind
gauche I	anti	gauche II	
			1
			1

Abb.2.34 anti- und gauche-Konformationen der Diastereomeren SR/RS und RS/RS des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters mit Angabe der im P,P-NOESY zu erwartenden Anzahl Datensätze

2.5.6. Hochtemperatur-NMR

Es wurden Variabletemperatur-$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Experimente im Bereich von 320 K bis 420 K an einer 15%igen Lösung des Esters 4 in Ethylenglykol durchgeführt, um die Spinsysteme für den Fall freier Rotation um die σ-C-C-Achse zu erhalten. Selbst bei 420 K tritt Koaleszenz noch nicht ein. Die weitere Aufheizung der NMR-Probe ist aus gerätetechnischen Gründen nicht möglich.

2.5.7 HPLC

SC- und DC-Versuche haben ergeben, daß sich Phosphinsäureester nicht nur an Al_2O_3-Oberfächen zersetzen, wie bereits über Phosphonsäureester berichtet wurde,[43] sondern auch an Kieselgel. Aus diesem Grund wurde ein Trennversuch durch präparative HPLC mit reversed phase durchgeführt.
Aus den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der erhaltenen Fraktionen geht hervor, daß nur Zersetzungsprodukte oder das Mehrkomponentengemisch 4 in einer anderen statistischen Verteilung resultieren. Eine Trennung ist nicht erzielt worden.

2.5.8. ^{13}C- und ^1H-Daten

Die $^{13}C\{^1H\}$- und ^1H-NMR-Spektren (Abb.2.35 und 2.36) des Isomerengemisches stellen Superpositionen von zwölf Einzelspektren der sechs Hauptkomponenten und der sechs Rotameren geringerer statistischer Häufigkeit dar. Es werden also sehr komplexe Spektren erhalten.

Durch Analyse dieser Spektren können aber die "mittleren" chemischen Verschiebungen δ_C und δ_H extrahiert werden. Die Zuordnung im ^{1}H-NMR-Spektrum wird durch C,H- und H,H-Korrelationen (Abb.2.37 und 2.38) belegt.

δ_C/ppm	δ_H/ppm	Zuordnung	δ_C/ppm	δ_H/ppm	Zuordnung
16.0	1.85	P*$\underline{CH_3}$	41.3	(*)	P*$_2$$\underline{CH}$-$\underline{CH}$P*$_2$
18.9	0.85	P*O-$CH_2$$CH(\underline{CH_3})_2$	70.5	3.80	P*O-$\underline{CH_2}$$CH(CH_3)_2$
29.5	1.80	P*O-$CH_2$$\underline{CH}(CH_3)_2$			

Tab.2.14 mittlere chemische Verschiebungen δ_C und δ_H des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakis-phosphinsäuretetraisobutylesters 4 (*) keine eindeutige Zuordnung möglich

Bei breiten Signalen wird die Mitte als "mittlere chemische Verschiebung" angegeben. (hier wird nicht auf die pseudoprochiralen C-Atome eingegangen)

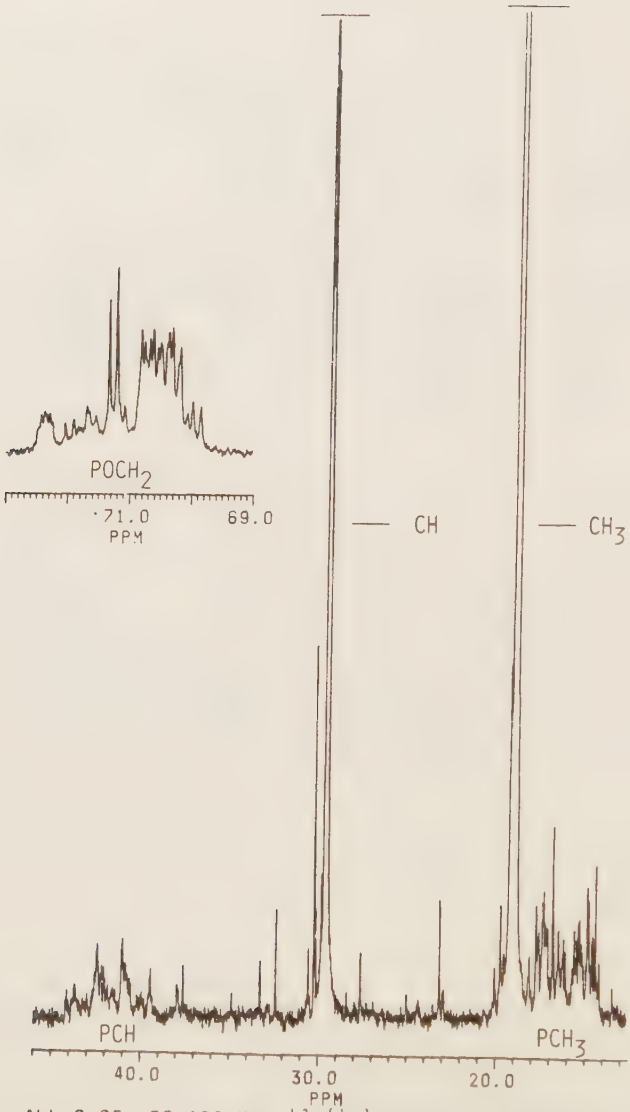


Abb.2.35 50.132 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 (17.7 % in C_6D_6)

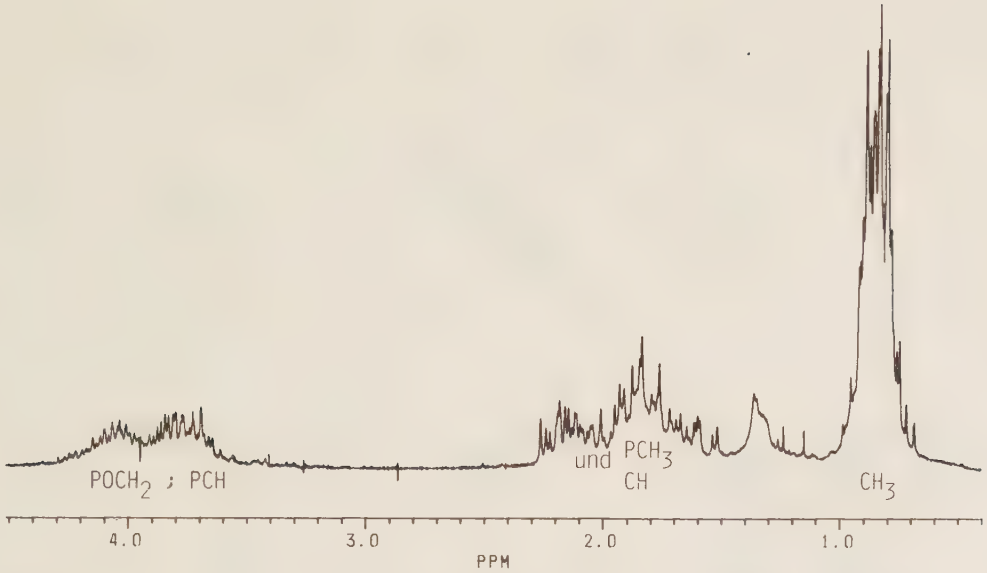


Abb.2.36 200.132 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 (5.9 % in C_6D_6)

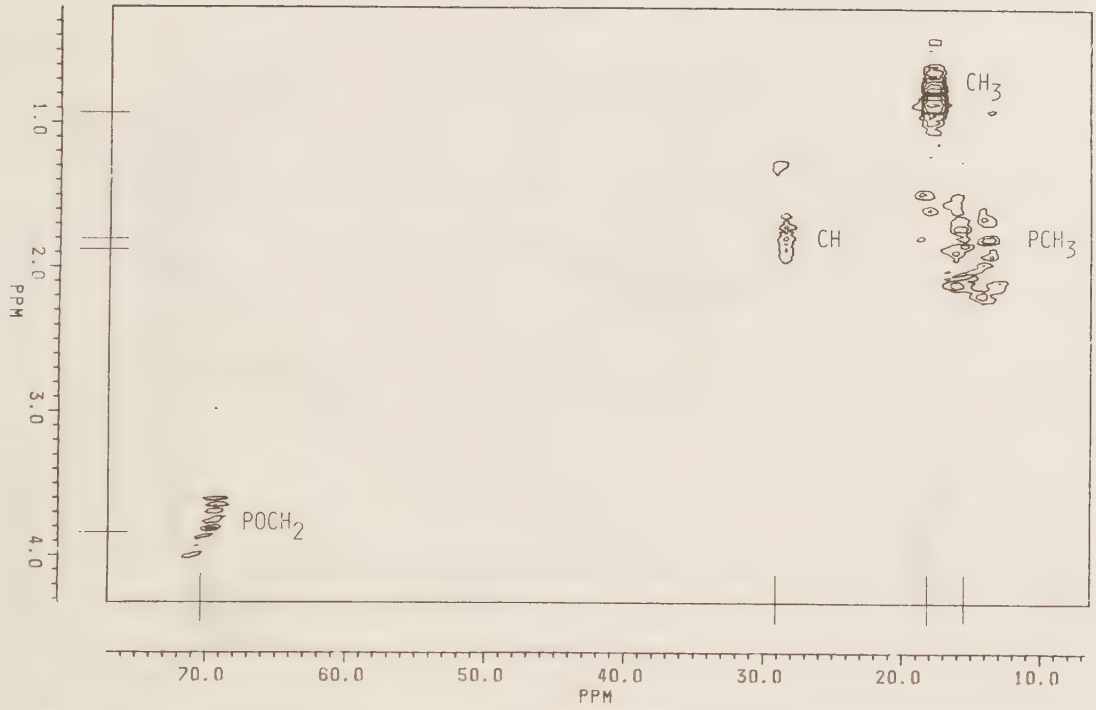


Abb. 2.37 C,H-COSY des P,P',P'', P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 (17.7 % in C_6D_6)
$^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum: Abb.2.35 ^1H-NMR-Spektrum Abb.2.36

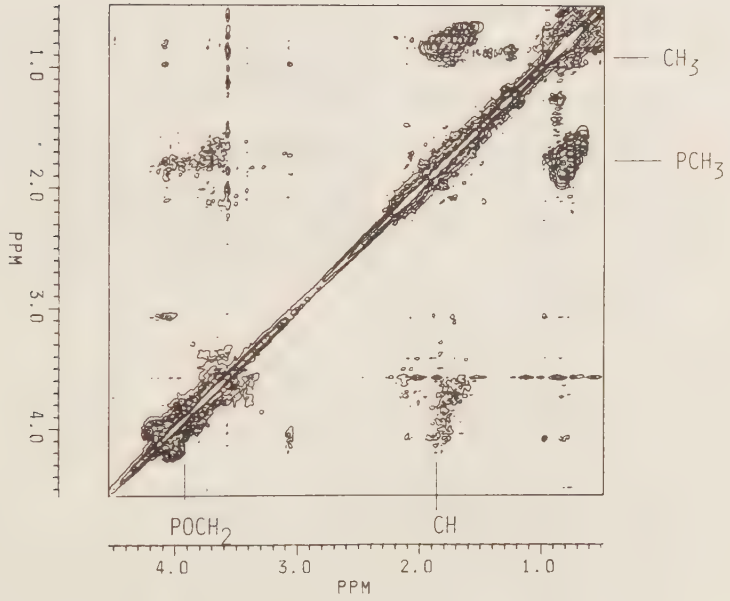


Abb.2.38 200.132 MHz H,H-COSY des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 (5.9 % in C_6D_6)

^{1}H-NMR-Spektrum: Abb.3.36

2.6. 1-Phenyl-P,P',P''-Trimethyl-1,2,2-Ethantris-phosphinsäuretriisobutylester

Der von U.Fischer dargestellte 1-Phenyl-P,P',P''-Trimethyl-1,2,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylester 5 [17] ist, wie der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakis-phosphinsäuretetraisobutylester 4, ein System mit behinderter Rotation um die σ-C-C-Achse. Für den Ester 5 sind bei freier Rotation acht AMX-Systeme im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zu erwarten. Eine erste Inspektion des P,P-COSY-Spektrums zeigt bereits, daß sechs AMX- bzw. ABC-Systeme als Hauptkomponenten für das Stereoisomerengemisch 5 identifiziert werden können:

AMX-Systeme No.:	1	2	3	4	5	6	
Die chemische Verschiebung δ_P :							
δ_1	57.55	57.11	56.83	56.97	51.29	51.74	ppm
δ_2	51.74	51.97	49.63	49.39	49.56	50.66	ppm
δ_3	50.27	49.87	48.60	48.71	48.82	50.27	ppm
Die Kopplungskonstanten $^{n}J_{PP}$:							
J_{12}	44.34	3.98	2.94	3.70	39.42	39.64	Hz
J_{13}	4.55	44.87	44.02	39.29	3.07	5.23	Hz
J_{23}	0.68	6.87	7.59	9.51	n.a.	6.71	Hz

Tab.2.15 Ergebnisse einer ersten Analyse des 81.015 MHz $^{31}P^{1}\{H\}$-NMR-Spektrums des 1-Phenyl-P,P',P''-Trimetyl-1,2,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 5 einer 13.7% igen Lösung in $CDCl_3$

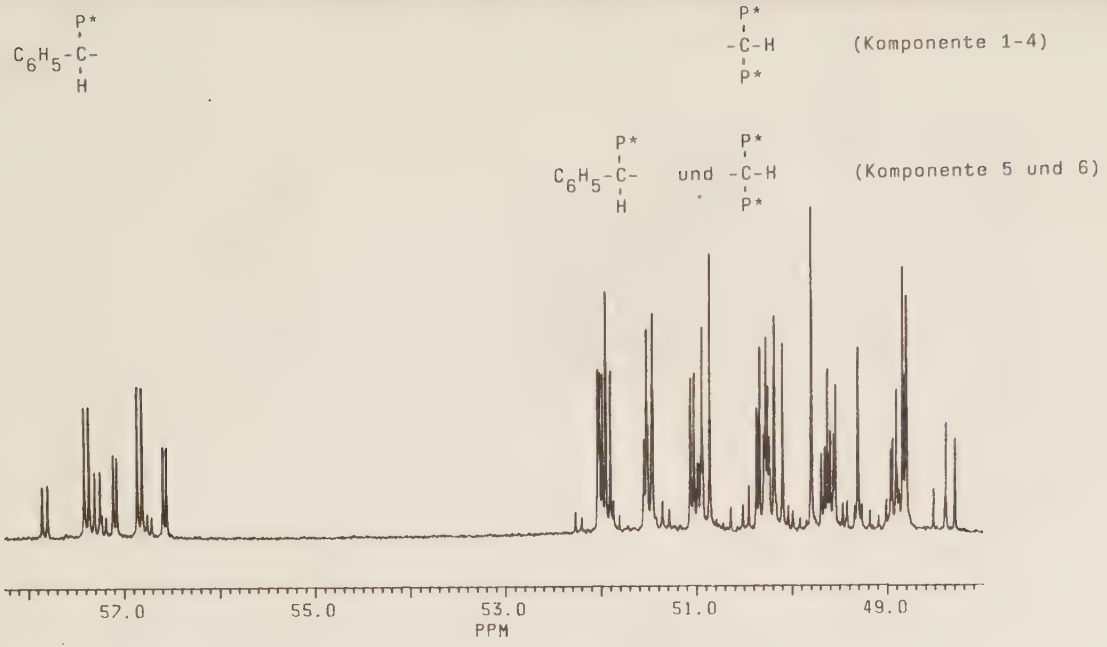


Abb.2.39 81.015 MHz $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des 1-Phenyl-P,P',P''-Trimethyl-1,2,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 5 (13.7 % in $CDCl_3$)

Es ist zu erwarten, daß durch Differenzbildung von experimentellem $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum und dem aus den sechs AMX-Systemen zu simulierenden Spektrum noch weitere Komponenten identifizierbar sein dürften. Da wir die Studien an Ethan-Oligo-Phosphinsäureestern an dieser Stelle abschliessen, ist eine weiterführende Analyse zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

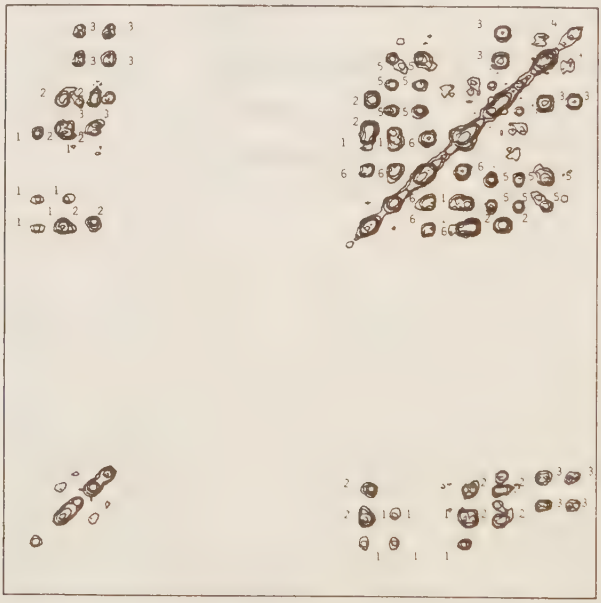
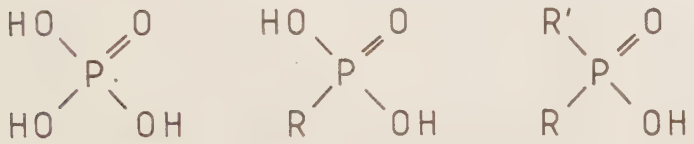


Abb.2.40 81.015 MHz P,P-COSY des 1-Phenyl-P,P',P''-Trimethyl-1,2,2-Ethantris-phosphinsäuretriisobutylesters 5 (13.7 % in $CDCl_3$)
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum: Abb. 2.39
markiert ist die Zuordnung für die sechs Hauptkomponenten

3. Titrationsgradabhängige Untersuchungen an Oligo-Phosphin- und Oligo-Phosphonsäuren

3.1. Allgemeiner Teil

Phosphor-, Phosphon- und Phosphinsäuren, also Verbindungen des Typs



zeichnen sich durch die pH-Wertabhängigkeit ihrer NMR-Parameter aus. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten reagieren sensitiv auf den Protonierungsgrad solcher Systeme, wie Beispiele aus der Literatur belegen[44]. So nimmt die ^{31}P-chemische Verschiebung der Phosphorsäure mit zunehmendem Titrationsgrad τ zu.[44] Wie in Abbildung 3.1 graphisch dargestellt, resultieren für H_3PO_4 und die Anionen $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} charakteristische, chemische Verschiebungen δ_P. Unter τ ist der Quotient der Äquivalente zugegebener Base und vorgelegter Säure n_B / n_S zu verstehen (n_B = mmol Base, n_S = mmol Säure). Da H_3PO_4 amphotere Eigenschaften aufweist, wird durch Zugabe von $HClO_4$ das Tetrahydroxyphosphoniumion $P(OH)_4^+$ erhalten. Im Gegensatz zu dem sehr breiten Signal der Phosphorsäure im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ist das für eine Lösung von H_3PO_4 in $HClO_4$ extrem scharf.[45] Wir gehen nun davon aus, daß dies auch für Lösungen von Phosphon- und Phosphinsäuren in $HClO_4$ zutrifft. Für solche Probelösungen müssen dann negative τ-Werte angegeben werden.

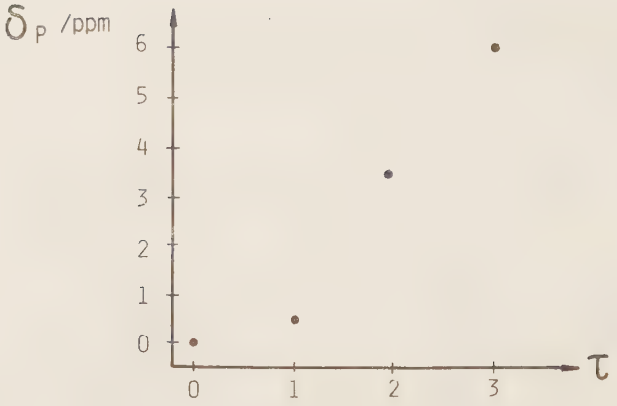


Abb.3.1 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P der Phosphorsäure vom Titrationsgrad τ [44]

In der Literatur findet man sowohl τ-wertabhängige Messungen (siehe Abb.3.1), als auch pH-, bzw. pD-wertabhängige Untersuchungen. Die für Lösungen in D_2O angegebenen pD-Werte ergeben sich aus Messungen mit der Glaselektrode, die mit normalen Pufferlösungen standardisiert ist, durch Addition von 0.4 zum Anzeigewert des pH-Meters (AZW).[46]

$$pD = AZW + 0.4$$

Wir werden im folgenden NMR-Messungen an D_2O-Lösungen durchführen, aber aus logistischen Gründen die Schreibweise $[H_{n-i}L]^{i-}$ beibehalten, nicht $[D_{n-i}L]^{i-}$ neueinführen. Wir kennzeichnen den Isotopeneffekt nicht.

Für Pyro-, Tripoly-, Tetrapoly-, Trimeta- und Tetrametaphosphate wird ebenfalls eine Zunahme der ^{31}P-chemischen Verschiebung mit dem Titrationsgrad beobachtet.[47] Im Gegensatz zu einer positiven Änderung von δ_P bei der Deprotonierung von ortho- und kondensierten Phosphaten nehmen die

^{31}P-chemischen Verschiebungen von Phosphon- und Phosphinsäuren mit Zunahme des Titrationsgrads ab (siehe Tab. 3.1).

Säure	Anion	$\Delta\delta_P$ /ppm (*)	Ref.
H_3PO_4	PO_4^{3-}	+ 6.0	(44)
H_2PO_2	$H_2PO_2^-$	- 1.0	(48)
$H_3C\text{-}P(O)(OH)_2$	$H_3C\text{-}P(O)O_2^-$	-10.8	(49)
$(H_3C)_2P(O)OH$	$(H_3C)_2P(O)O^-$	-14.0	(48)

Tab.3.1 Ausgewählte Zahlenbeispiele für $\Delta\delta_P$/ppm
(*) $\Delta\delta$ ist die Differenz der chemischen Verschiebungen von vollständig protonierter und deprotonierter Spezies

Wie aus Tabelle 3.1 ebenfalls hervorgeht, können Diagrammen des Typs $\delta_P(\tau)$ die $\Delta\delta_P$-Werte entnommen werden. Da nach vollständiger Deprotonierung der untersuchten Säuren eine weitere Zunahme von τ keine Änderung von δ_P mehr verursacht, wird im folgenden davon ausgegangen, daß dieser Grenzwert den vollständig deprotonierten Systemen zuzuordnen ist. Diese Annahme stützt sich auf im Arbeitskreis G.Hägele durchgeführte vergleichende Rechnungen [50,51] an offenkettigen Diphosphonsäuren des Typs $H_2O_3P\text{-}(CH_2)_n\text{-}PO_3H_2$ (n = 1-4), deren pK_{S_i} zugänglich sind [52,53] (i=1-4).

Bisher vorliegende Arbeiten belegen, daß für Phosphon- und Phosphinsäuren des Typs $RP(O)(OH)_2$ und RR'P(O)OH negative $\Delta\delta_P$-Werte resultieren im Gegensatz zu einem positiven Shift für ortho- und kondensierte Phosphate. Diesen scheinbaren Widerspruch klären ausführliche Studien über

die Faktoren, welche die ^{31}P-chemische Verschiebung beeinflussen.[48, 54]

Vergleicht man nun den Einfluß des τ-Wertes auf δ_P mit dem auf δ_H, so resultieren für $\Delta\delta_H$ kleinere, aber ebenfalls negative Werte. Für die Größe des Shifts $\Delta\delta_H(H_3C)$ der Methylphosphonsäure erhält man -0.40 ppm.[49] Im Gegensatz zu den chemischen Verschiebungen δ_P und δ_H, die mit dem pH-Wert abnehmen, nimmt die chemische Verschiebung δ_C der Methylphosphonsäure um 2.4 ppm zu.[49]

Der Vergleich der Differenzen $\Delta\delta_P$, $\Delta\delta_H$ und $\Delta\delta_C$ macht deutlich, daß die ^{31}P-chemischen Verschiebungen von Phosphon- und Phosphinsäuren besonders sensitiv auf die Änderung des Protonierungs- bzw. Deuterierungszustandes dieser Systeme reagieren.

Die bereits zitierten, ausführlichen Studien an der Methylphosphonsäure belegen zudem eine Abnahme der Kopplungskonstanten $^1J_{PC}$ und $^2J_{PH}$ mit τ.[49]

Systematische Studien zur τ,pH- bzw. pD-Wertabhängigkeit von Kopplungskonstanten liegen bisher kaum vor. Ausführlich diskutiert werden im allgemeinen nur die Funktionen $\delta(\tau)$, $\delta(pH)$ und $\delta(pD)$. Das funktionelle Verhalten der chemischen Verschiebung δ_P mit dem pH-Wert ist am intensivsten studiert worden.

Ein anwendungsspezifischer Aspekt besteht zum Beispiel in der Bestimmung von pH-Werten in Zellen und Organen durch Messung der ^{31}P-chemischen Verschiebung.[55] Auch für die Untersuchung enzymatischer Reaktionen ist die ^{31}P-NMR-Spektroskopie von Relevanz. C.Burt et al. haben durch Aufnah-

me der Funktionen δ_P(pH) Phosphonsäureanaloge der Adenosin-Nukleotide charakterisiert. [56]

Durch pH-abhängige Studien der ^{1}H-chemischen Verschiebungen an ATP ist die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke nachgewiesen worden. [57] Hier beobachtet man für die chemische Verschiebung δ_H des betroffenen Protons (H-8) im dem pH-Bereich der Wasserstoffbrückenausbildung einen Shift zu tieferem Feld.

Die hier untersuchten Oligo-Phosphon- und -Phosphinsäuren (Abb.1.3) werden durch ausführliche, titrationsgradabhängige $^{31}P\{^1H\}$-, ^{1}H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-spektroskopische Studien charakterisiert. Diese Verbindungen unterliegen als mehrbasische Säuren des allgemeinen Typs $H_n L$ Protolysegleichgewichten in wäßriger Lösung. Die vorliegenden Protonen- bzw. Deuteronentransferprozesse geben Anlaß zu dynamischen NMR-Spektren.

Eine n-basische Säure $H_n L$ hat die n Individual-Dissoziationskonstanten

$$K_1 = \frac{C_{H_{n-i}L^{i-}} * C_{H_3O^+}}{C_{H_{n+1-i}L^{1-1}}}$$

für die Dissoziationsschritte

$$H_{n+1-i}L^{1-i} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_{n-i}L^{i-}$$

wobei i alle Werte zwischen 1 und n annehmen kann.

Der Verteilungskoeffizient einer j-ten Dissoziationsstufe ist als Molenbruch definiert. Es gilt

$$\alpha_j = \frac{c_{H_{n-j}L^{j-}}}{c_T} = \frac{\frac{\overline{K_j}}{c^j[H_3O^+]}}{1 + \sum_{k=1}^{n} \frac{\overline{K_k}}{c^j[H_3O^+]}}$$

$$c_T = \sum c_{H_{n-j}L^{j-}} \qquad \overline{K_j} = \prod_{i=1}^{j} K_i \qquad j = 1\text{-}n$$

Die experimentell beobachteten Werte der chemischen Verschiebungen δ sind gewichtete Superpositionen aus den individuellen chemischen Verschiebungen δ_i der entsprechenden Protonierungsstufen der Säuren H_nL. Da die Zusammensetzung solcher Lösungen durch den Verteilungskoeffizienten α(pH) bestimmt ist, gilt für die gemessenen Werte unter Voraussetzung der Additivität:

$$\delta = \sum_{i=0}^{n} \alpha_i \, \delta_i$$

Um die individuellen NMR-Parameter δ_i eines Dissoziationsproduktes $H_{n-i}L^{i-}$ berechnen zu können, ist also die Kenntnis exakter pK_S-Werte erforderlich. Im Arbeitskreis von G.Hägele werden derzeit neuere EDV-Programme zur Berechnung von pK_{S_i} - und δ_i-Werten entwickelt.

3.2. Ethylmethylphosphinsäure

Die Ethylmethylphosphinsäure 6 , ein monosubstituiertes Ethanderivat, ist in Analogie zum Ethylmethyphosphinsäure-isobutylester 1 ein frei um die σ-C-C-Achse rotierendes System. Für eine 15%ige Lösung von $CH_3(C_2H_5)P(O)OH$ 6 in Deuterobenzol resultiert eine ^{31}P-chemische Verschiebung von 50.15 ppm. Im ^1H-NMR-Spektrum liefert die Struktureinheit $PCH_2\text{-}\dot{C}H_3$ das erwartete A_2M_3X-System. Tabelle 3.2 können die ^1H-Daten entnommen werden. Das entsprechende ^1H-NMR-Spektrum zeigt Abbildung 3.2. Die Analyse des $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrums dieser Lösung ergibt die in Tabelle 3.3 aufgeführten Daten.

δ_H/ppm	J_{HH}/Hz	J_{PH}/Hz	Zuordnung
0.96	^3J = 7.65	^3J = 18.33	P-CH_2-$\underline{CH_3}$
1.17	/	^2J =-13.89	P-$\underline{CH_3}$
1.46	^3J = 7.50	^2J =-14.99	P-$\underline{CH_2}$-CH_3

Tab.3.2 ^1H-NMR-Daten der Ethylmethylphosphinsäure 6
5%ige Lösung in C_6D_6, Genauigkeit: +/- 0.04 Hz

δ_C/ppm	$\lvert J_{PC}\rvert$/Hz	Zuordnung
6.31	4.9	P-CH_2-$\underline{CH_3}$
13.83	93.1	P$\underline{CH_3}$
23.51	97.1	P-$\underline{CH_2}$-CH_3

Tab.3.3 $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten der Ethylmethylphosphinsäure 6
15% ige Lösung in C_6D_6, Genauigkeit: +/- 0.15 Hz

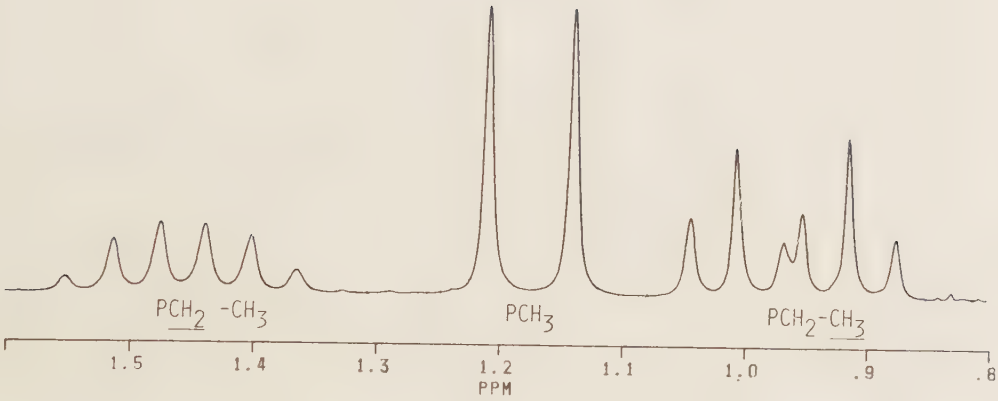


Abb.3.2 200.132 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum der Ethylmethylphosphinsäure 6 (5 % in C_6D_6)

Da das System $CH_3(C_2H_5)P(O)OH$ 6 frei um die σ-C-C-Achse rotiert, kann davon ausgegangen werden, daß die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten bei Variation des Titrationsgrades τ am stärksten durch die Änderung der Ladungsdichte am Phosphor beeinflußt werden. Die Resultate der titrationsgradabhängigen Meßreihen an diesem freien Rotator werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

3.2.1. Ergebnisse der titrationsgradabhängigen NMR-Messungen

Für die $^{31}P\{^1H\}$- und ^1H-NMR-Meßserien wurden 0.26 M Lösungen von $CH_3(C_2H_5)P(O)OH$ 6 in D_2O bei definierten Titrationsgraden vermessen. Sowohl die ^{31}P-chemische Verschiebung, als auch die ^1H-chemischen Verschiebungen nehmen mit zunehmendem Titrationsgrad ab. Die Differenz $\Delta\delta_P$ beträgt für $CH_3(C_2H_5)P(O)OH$ 6 -13.99 ppm; für $(CH_3)_2P(O)OH$ hat K.Moedritzer[48] -14.00 ppm angegeben. Entsprechend früheren pH-abhängigen ^1H-NMR-Studien resultieren für $\Delta\delta_H$ kleinere Beträge.[49] Die Protonen des Inkrements PCH_3 erfahren eine Verschiebung von 0.31 ppm zu höherem Feld, die der Struktureinheit PCH_2 eine von 0.30 ppm. Die chemische Verschiebung δ_H der Methylprotonen in PCH_2-CH_3 nimmt um 0.08 ppm ab.

Alle vorliegenden Funktionen $\delta_P(\tau)$ und $\delta_H(\tau)$ haben im Alkalischen einen Grenzwert. Diese Grenzwerte sollten, entsprechend den eingangs zitierten Resultaten von G.Hägele[50,51], dem Anion $CH_3(C_2H_5)P(O)O^-$ zuzuordnen sein.

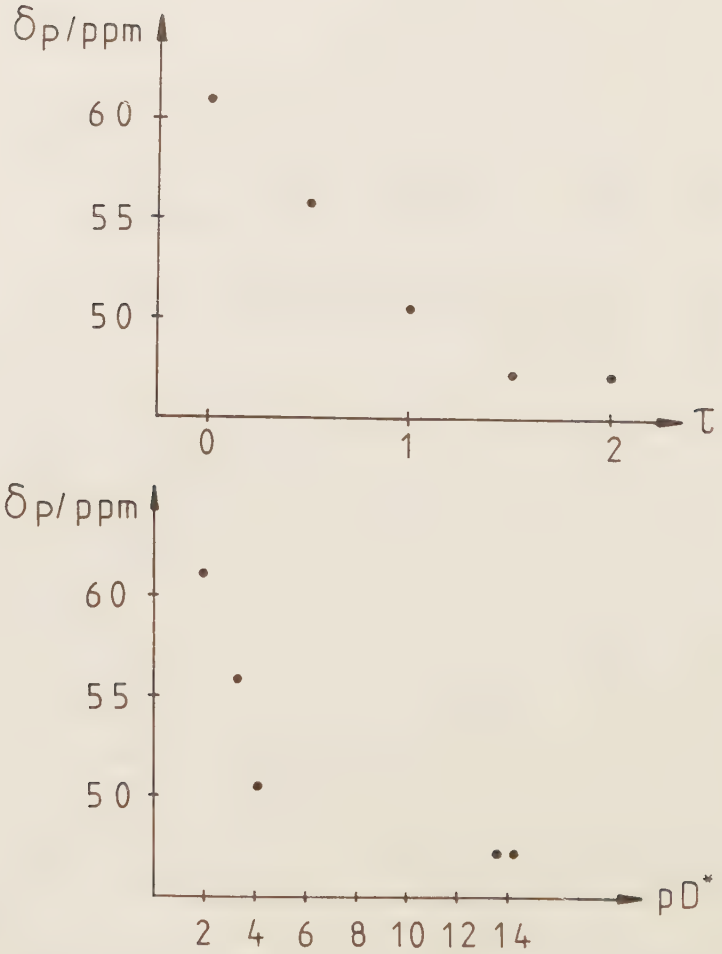


Abb.3.3 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P der Ethylmethylphosphinsäure 6 vom Titrationsgrad τ und pD*-Wert 0.26 m Lösungen in D_2O/KOH

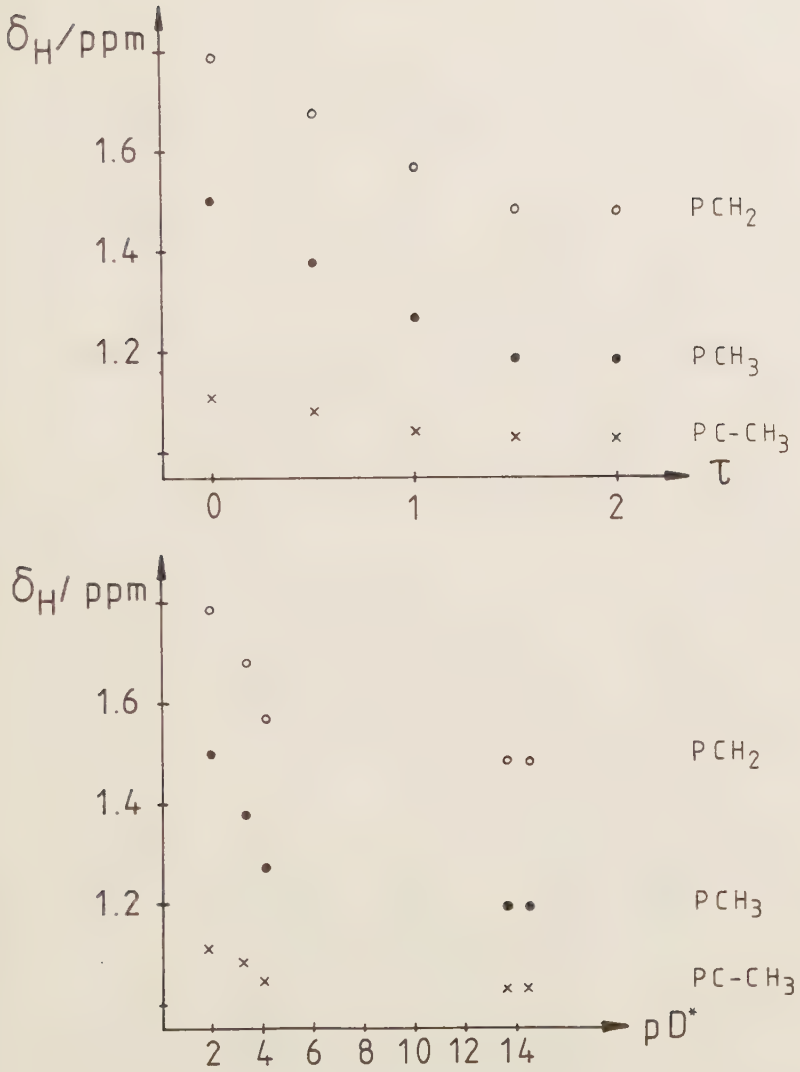


Abb.3.4 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H der Ethylmethylphosphinsäure 6 vom Titrationsgrad τ und pD*-Wert 0.26 m Lösungen in D_2O/KOH

τ	pD*	δ_P /ppm	δ_H /ppm ($PC-CH_3$)	δ_H /ppm (PCH_3)	δ_H /ppm (PCH_2)
0.	1.96	60.94	1.11	1.50	1.79
0.5	3.33	55.69	1.08	1.38	1.68
1.0	4.08	50 49	1.04	1.27	1 57
1.5	13.72	46.96	1.03	1.19	1.49
2.0	14.22	46.95	1.03	1.19	1.49

Tab.3.4 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_P und δ_H der Ethylmethylphosphinsäure 6

Vergleicht man nun die pH-Wertabhängigkeit der extrahierbaren Kopplungsparameter (Tab.3.5), so wird die vicinale P-H-Kopplung stärker beeinflußt, als die geminalen P-H-Kopplungen. Die Differenz Δ^3J_{PH} zwischen dem Anfangswert beim Titrationsgrad null und dem Grenzwert im Alkalischen beträgt -2.29 Hz. Für $\Delta|^2J_{PH}|(PCH_2)$ resultieren -0.39 Hz, für $\Delta|^2J_{PH}$ (PCH_3) -0.72 Hz und für Δ^3J_{HH} -0.24 Hz (siehe Tab.3.5).

τ	pD*	$^3J_{HH}$/Hz (PCH_2-CH_3)	$^3J_{PH}$/Hz ($PC-CH_3$)	$^2J_{PH}$/Hz (PCH_2)	$^2J_{PH}$/Hz (PCH_3)
0.	1.96	7.62	19.12	-14.92	-13.89
0.5	3.33	7.65	18.46	-14.92	-13.60
1.0	4.08	7.52	17.80	-14.64	-13.35
1.5	13.72	7.49	16.79	-14.62	-13.21
2.0	14.22	7.38	16.83	-14.53	-13.17

Tab.3.5 titrationsgradabhängige Kopplungskonstanten J_{HH} und J_{PH} der Ethylmethylphosphinsäure 6

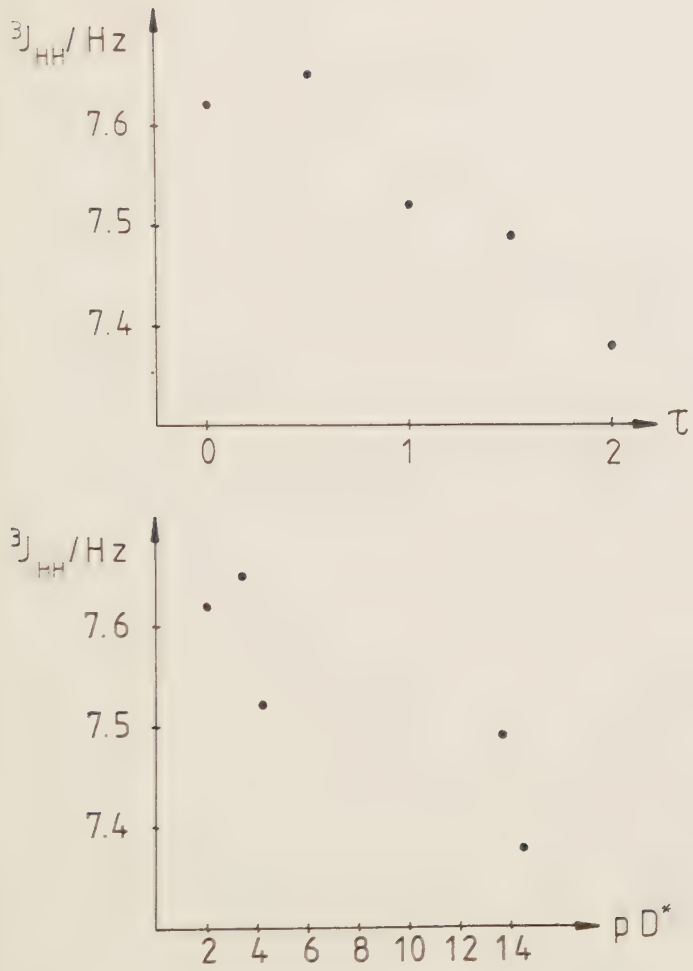


Abb.3.5 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^3J_{HH}$ der Ethylmethylphosphinsäure 6 vom Titrationsgrad τ und pD*-Wert 0.26 m Lösungen in D_2O/KOH

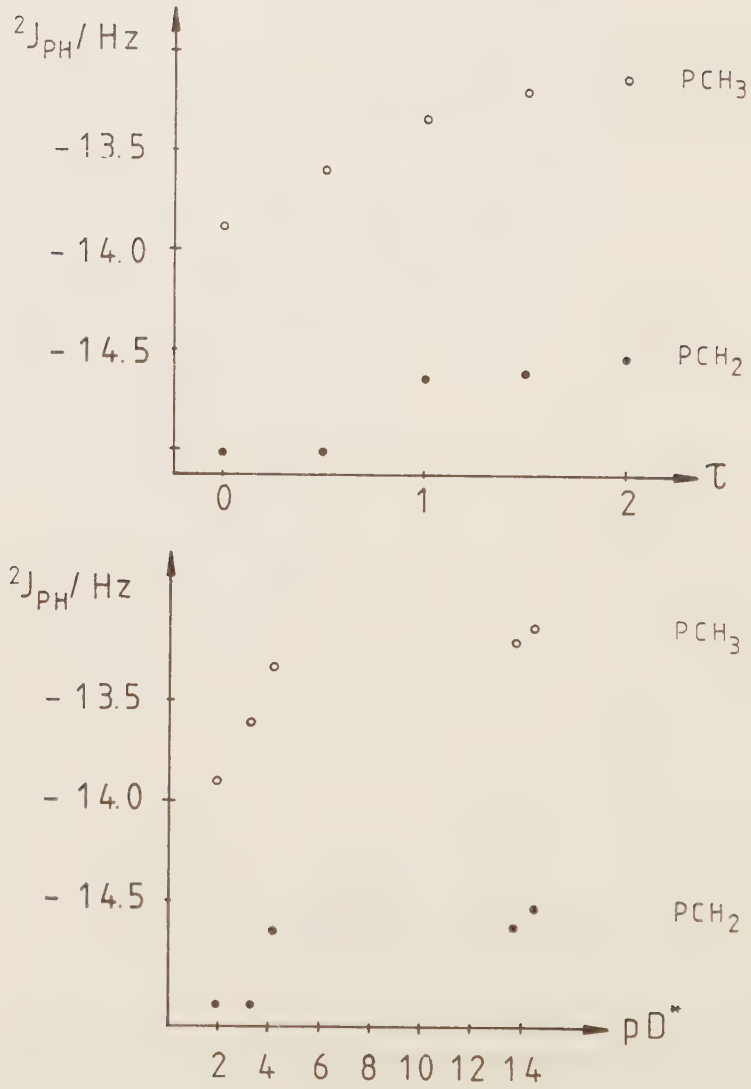


Abb.3.6 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^2J_{PH}$ der Ethylmethylphosphinsäure 6 vom Titrationsgrad τ und pD*-Wert 0.26 m Lösungen in D_2O/KOH

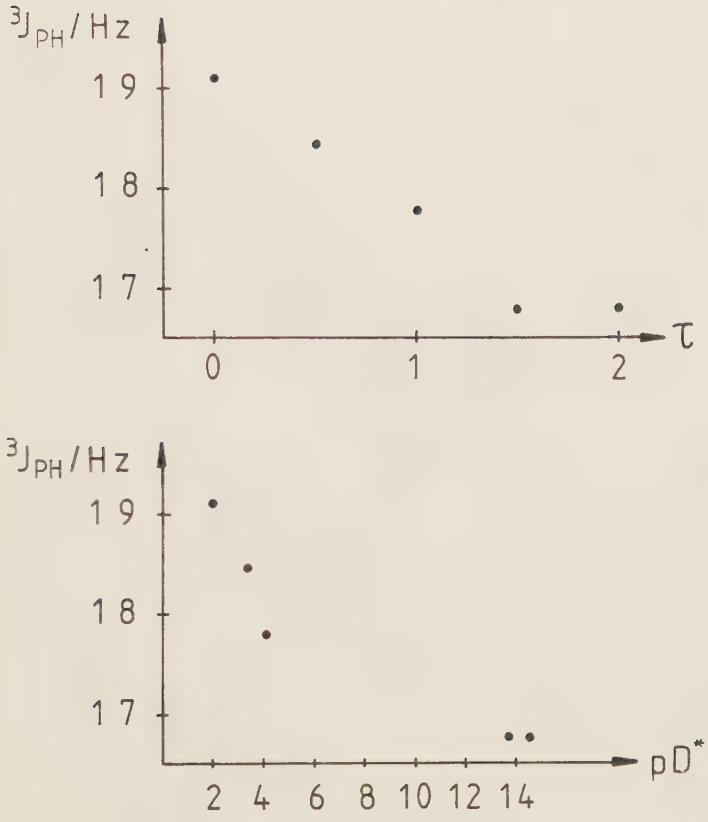
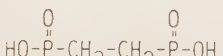
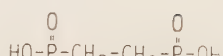


Abb.3.7 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^3J_{PH}$ der Ethylmethylphosphinsäure 6 vom Titrationsgrad τ und pD*-Wert 0.26 m Lösungen in D_2O/KOH

3.3. P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure und 1,2-Ethanbisphosphonsäure

Die Säuren  

stellen disubstituierte Ethanderivate dar Im folgenden werden diese mit H_2L und H_4L' bezeichnet. Beide Säuren liefern im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ein Singulett; es liegen somit A_2-Systeme vor. Die konformationsbestimmten vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ werden hier ebenfalls durch Analyse der $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren bestimmt.

Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von S.W.Peterson et al.[32] belegen für die 1,2-Ethanbisphosphonsäure H_4L' 8 eine trans-Konformation der Struktureinheit P-C-C-P.
Für die analoge P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure H_2L 7 resultiert aus im Arbeitskreis G.Hägele durchgeführten MNDO-Rechnungen[33] für P*-C-C-P* ebenfalls eine trans-Konformation (Abb.3.8). Auch das Tetranatrium-Salz Na_4L' der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 hat eine trans-Konformation (Abb.3.9), wie aus einer von G.Becker et al. durchgeführten Röntgenstrukturanalyse hervorgeht.[58]
Die Vorzugskonformationen der vollständig protonierten und deprotonierten Systeme H_2L und L^{2-} von 7, sowie H_4L' und L'^{4-} von 8 sollten auf Grund dieser Untersuchungen in Lösung 'staggered' sein.

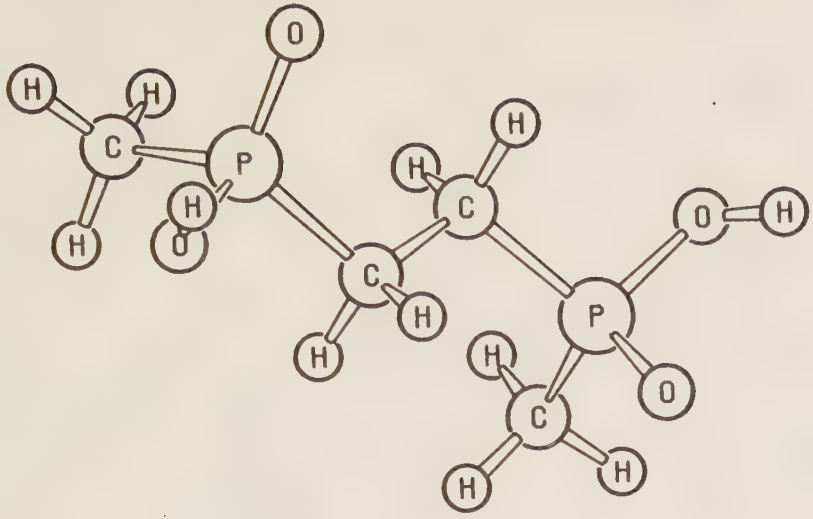


Abb.3.8 SCHAKAL-Molekülplot der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 [33]
nach G.Hägele und W.Kückelhaus

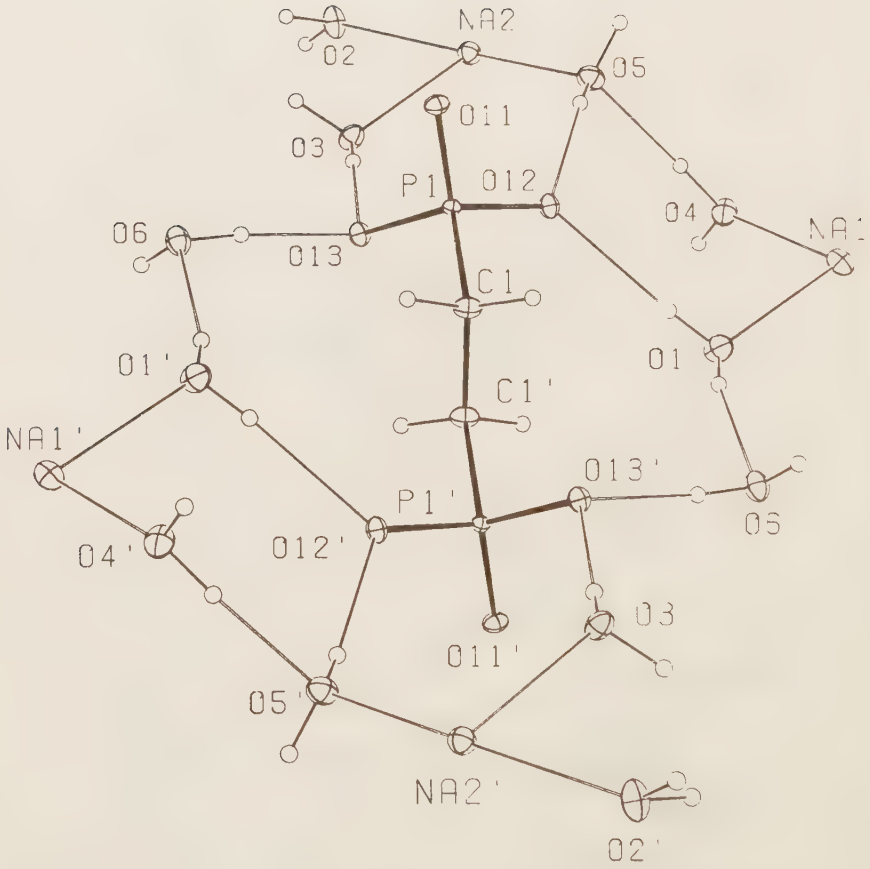


Abb.3.9 ORTEP-Molekülplot des Tetranatriumsalzes der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 [58]

nach G.Becker, G.Hägele et al.

3.3.1. Die chemische Verschiebung δ_P als Funktion des Titrationsgrades

Zur Bestimmung der Funktion $\delta_P(\tau)$ wurden 0.25 M Lösungen der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure H_2L 7 und der 1,2-Ethanbisphosphonsäure H_4L' 8 in D_2O bei definierten Titrationsgraden $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch vermessen. Die resultierenden Meßdaten sind in den Tabellen 3.6 und 3.7 aufgeführt. Die Abbildungen 3.10 und 3.11 zeigen die graphischen Darstellungen der Funktionen $\delta_P(\tau)$ und $\delta_P(pD)$. Mit zunehmendem Titrationsgrad τ ist eine Reduktion der chemischen Verschiebungen δ_P zu beobachten mit einem Grenzwert im Alkalischen. Die Funktion $\delta_P(\tau)$ von H_4L' 8 erreicht für $\tau \geq 5$ ihren charakteristischen Endpunkt, die von H_2L 7 bei $\tau \geq 3$. Für die P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure H_2L 7 ist die Differenz $\Delta\delta_P$ mit -13.02 ppm um den Faktor 2.4 größer, als die für die 1,2-Ethanbisphosphonsäure H_4L' 8 erhaltene von -5.46 ppm.

τ	pD*	δ_P/ppm	τ	pD*	δ_P/ppm
-4.00	0.66	57.25	2.00	4.26	45.67
0.00	1.68	56.00	2.29	4.74	44.86
0.52	2.40	53.78	2.52	13.76	44.27
1.00	3.00	50.90	3.00	14.08	44.26
1.29	3.24	49.93	4.10	14.39	44.24
1.52	3.52	48.36	4.52	14.40	44.23
1.81	3.74	47.93			

Tab. 3.6 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_P der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7

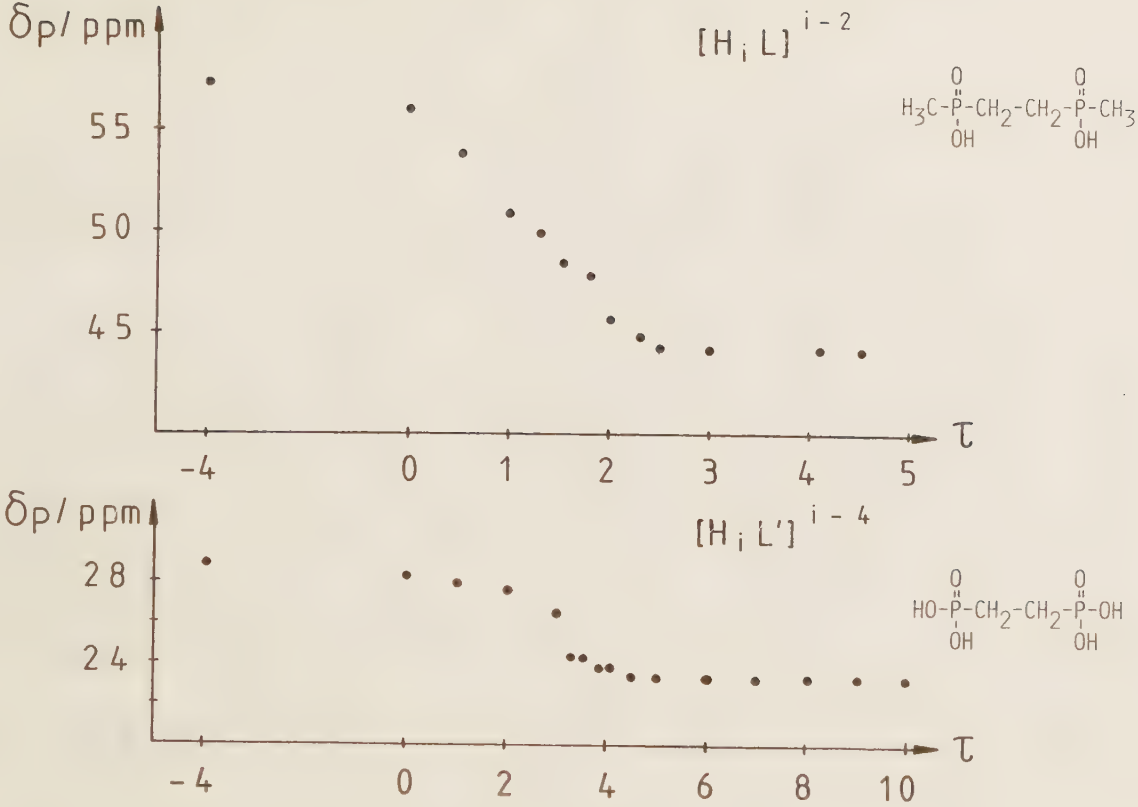


Abb.3.10 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 und 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 vom Titrationsgrad τ ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$

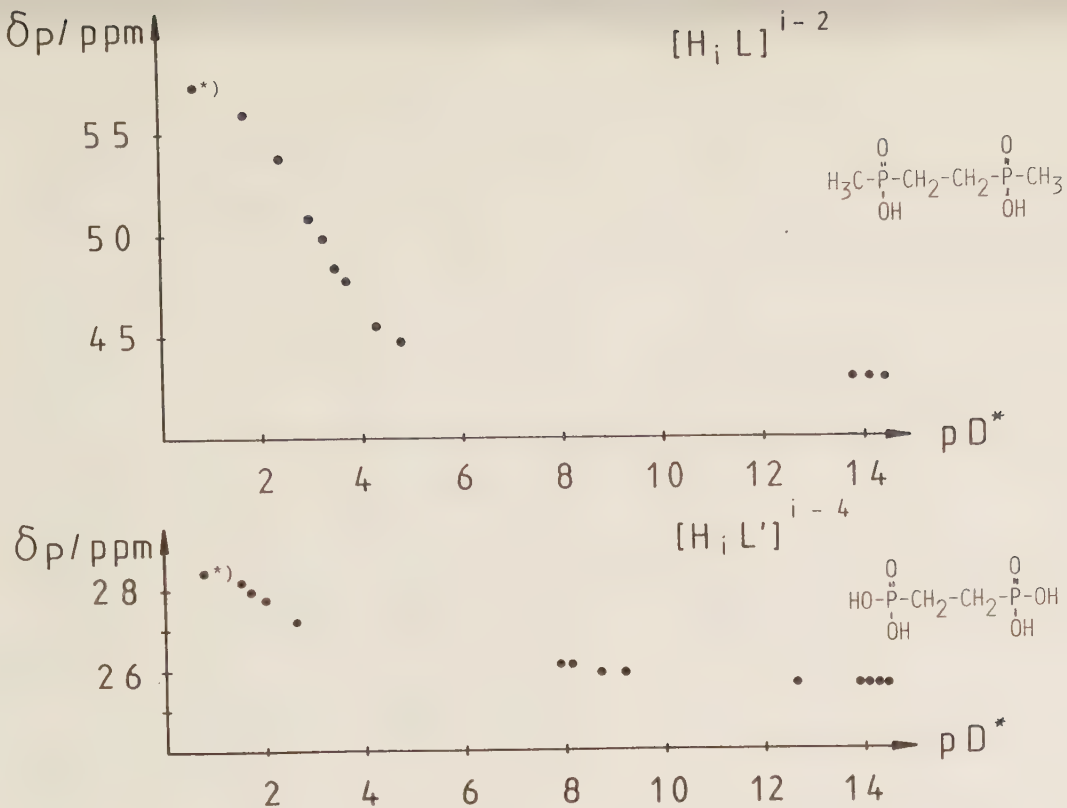


Abb.3.11 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 und 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 vom pD*-Wert ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

τ	pD*	δ_P/ppm	τ	pD*	δ_P/ppm
-4.00	0.77	28.83	4.00	9.16	23.92
0.00	1.52	28.28	4.52	9.82	23.45
1.00	1.69	28.03	5.00	12.59	23.40
2.00	2.00	27.57	6.00	13.88	23.39
3.00	2.63	26.52	7.00	14.10	23.37
3.29	7.90	24.26	8.00	14.24	23.37
3.52	8.09	24.31	9.00	14.34	23.37
3.81	8.68	23.86	10.00	14.40	23.37

Tab. 3.7 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_P der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8

3.3.2. Titrationsgradabhängige ^{13}C-Daten

Für $[H_iL]^{i-2}$ erhält man im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum die X-Spektren der betreffenden AA'X-Systeme.

CH_3-Teil: C^*_X-P_A-C-C-P_A-C CH_2-Teil: C-P_A-C^*_X-C-P_A-C

Beobachtet werden zweimal fünf Linien.

Das System $[H_iL']^{i-4}$ liefert analog einen X-Teil eines AA'X-Systems für P_A-C^*_X-C-P_A. Für alle $[H_iL]^{i-2}$ und $[H_iL']^{i-4}$ wird also im X-Teil das Fünflinienspektrum eines AA'X-Systems erhalten. Die Auswertung dieser Spektren erfolgt nach den von G.Hägele abgeleiteten[30] und in Kapitel 2. zitierten Gleichungen.

Die chemischen Verschiebungen δ_C der CH_3- und CH_2- Einheiten nehmen mit dem Titrationsgrad zu. Die Maxima für δ_C im Alkalischen sollten wiederum den deprotonierten Systemen L^{2-} und L'^{4-} entsprechen.

τ	pD*	δ_C /ppm (CH_2)	δ_C /ppm (CH_3)
-4 00	0.66	24.29	15.62
0.00	1.68	24.70	15.97
0 52	2.40	25.08	16.17
1.00	3.00	25.77	16.59
1 29	3.24	26.02	16.72
1 52	3.52	26.46	16.96
1.81	3.74	26.52	16.95
2.00	4.26	27.09	17.23
2.29	4.47	27.28	17.30
2.52	13.76	27.55	17.47
3.00	14.08	27.57	17.49
4.10	14.39	27.51	17.45
4.52	14.40	27.55	17.48

Tab. 3 8 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_C der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7

τ	pD*	δ_C /ppm	τ	pD*	δ_C /ppm
-4.00	0 77	22.33	4.00	9.16	26.75
0.00	1.52	23.01	4.52	9.82	26.90
1.00	1.69	23.13	5.00	12.59	27.09
2.00	2.00	23.40	6.00	13.88	27.11
3.00	2.63	24.01	7.00	14.10	27.12
3.29	7.90	25.61	8.00	14.23	27.13
3.52	8.09	25.57	9.00	14.34	27.14
3.81	8.68	26.32	10.00	14.40	27.14

Tab. 3.9 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_C der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8

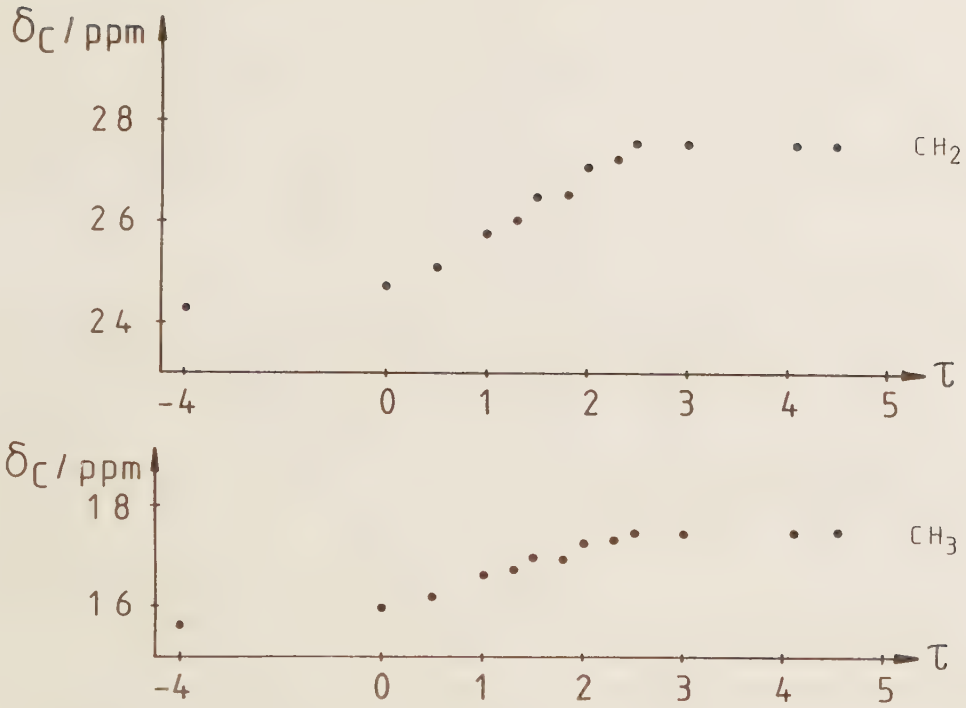


Abb.3.12 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_C der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 vom Titrationsgrad τ
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$

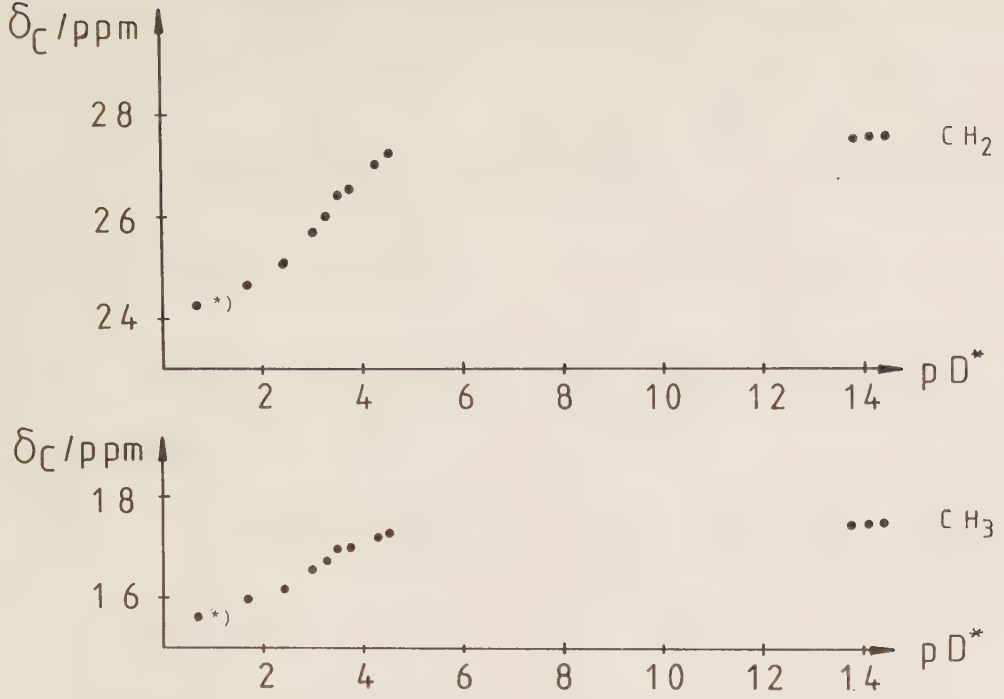


Abb.3.13 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_C der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 vom pD*-Wert
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

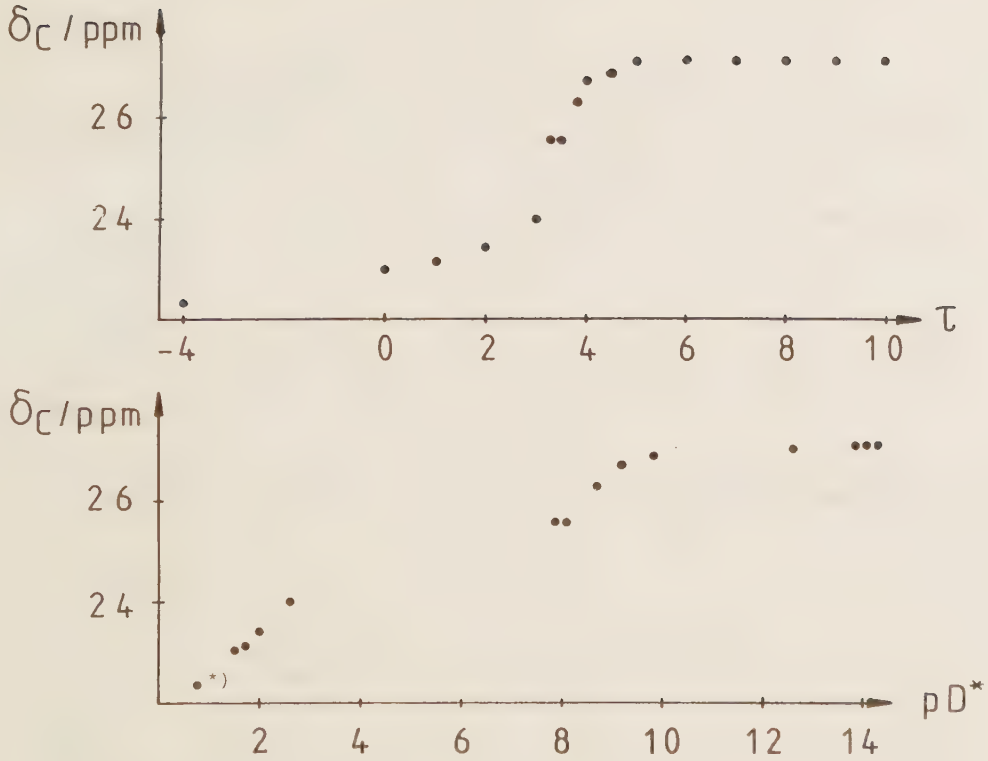


Abb.3.14 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_C der 1,2-Ethanbis-phosphonsäure 8 vom Titrationsgrad τ und pD*-Wert
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

		CH_2-Teil		CH_3-Teil	
τ	pD*	$^1J_{PC}$/Hz	$^2J_{PC}$/Hz	$^1J_{PC}$/Hz	$^4J_{PC}$/Hz
-4.00	0.66	87.97	0.46	98.31	5.31
0.00	1.68	92.81	4.63	93.25	0.26
0.52	2.40	90.53	3.02	92.01	1.42
1.00	3.00	90.92	4.07	91.69	1.71
1.29	3.24	90.97	4.20	92.47	0.83
1.52	3.52	90.11	3.52	91.02	2.20
1.81	3.74	91.11	4.30	91.61	2.68
2.00	4.26	90.92	3.97	91.24	0.74
2.29	4.74	92.12	5.07	91.52	1.23
2.52	13.76	92.11	5.03	91.89	0.61
3.00	14.08	92.20	5.01	92.71	0.39
4.10	14.39	91.95	4.87	92.54	0.32
4.52	14.40	91.84	4.82	93.28	0.69

Tab. 3.10 titrationsgradabhängige Kopplungskonstanten $^nJ_{PC}$ der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7

τ	pD*	$^1J_{PC}$/Hz	$^2J_{PC}$/Hz	τ	pD*	$^1J_{PC}$/Hz	$^2J_{PC}$/Hz
-4.00	0.77	130.46	0.02	4.00	9.16	128.80	3.50
0.00	1.52	138.00	6.00	4.52	9.82	131.10	5.89
1.00	1.69	135.70	4.60	5.00	12.59	128.60	3.70
2.00	2.00	135.00	4.50	6.00	13.88	129.70	4.80
3.00	2.63	134.00	4.00	7.00	14.10	131.10	6.30
3.29	7.90	132.10	6.40	8.00	14.23	131.20	6.10
3.52	8.09	133.50	7.60	9.00	14.34	129.50	4.60
3.81	8.68	130.07	5.19	10.00	14.40	130.80	6.00

Tab. 3.11 titrationsgradabhängige Kopplungskonstanten $^nJ_{PC}$ der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8

3.3.3. Titrationsgradabhängige Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ in $[H_iL]^{i-2}$ und $[H_iL']^{i-4}$

Während die chemischen Verschiebungen δ_P der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 und der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 mit dem Titrationsgrad τ bis zu einem charakteristischen Endpunkt im Alkalischen abnehmen, weisen $^3J_{PP}(\tau)$ und $^3J_{PP}(pD^*)$ beider Säuren charakteristische, absolute Minima auf (siehe Abb. 3.15 und 3.16).

Der für die vicinale Kopplungskonstante $^3J_{PP}$ der Spezies $[H_iL]^{i-2}$ von 7 bei einem Titrationsgrad von 1.29 beobachtete Minimalwert wird durch HL^- bestimmt. Für τ-Werte größer als 2.52 resultieren wieder nahezu konstante $^3J_{PP}$-Werte, welche mit L^{2-} korrespondieren sollten. Analoges ist für $[H_iL']^{i-4}$ von 8 zu beobachten; das Minimum liegt hier beim Titrationsgrad 3.52 (pD^* =8.09) und entspricht der monodeuterierten Spezies HL'^{3-}.

Nach der Verteilungsfunktion $\alpha(pH)$ [59] liegt HL'^{3-} bei einem pH-Wert von 8.00 zu 73% vor; für $H_2L'^{2-}$ werden 19% und für L'^{4-} 8 erhalten. Bei der Ermittlung von $\alpha(pH)$ mit dem Programm ALPHA [59] wurden die aus der Literatur zugänglichen pK_{S_i}-Werte zu Grunde gelegt.[52]

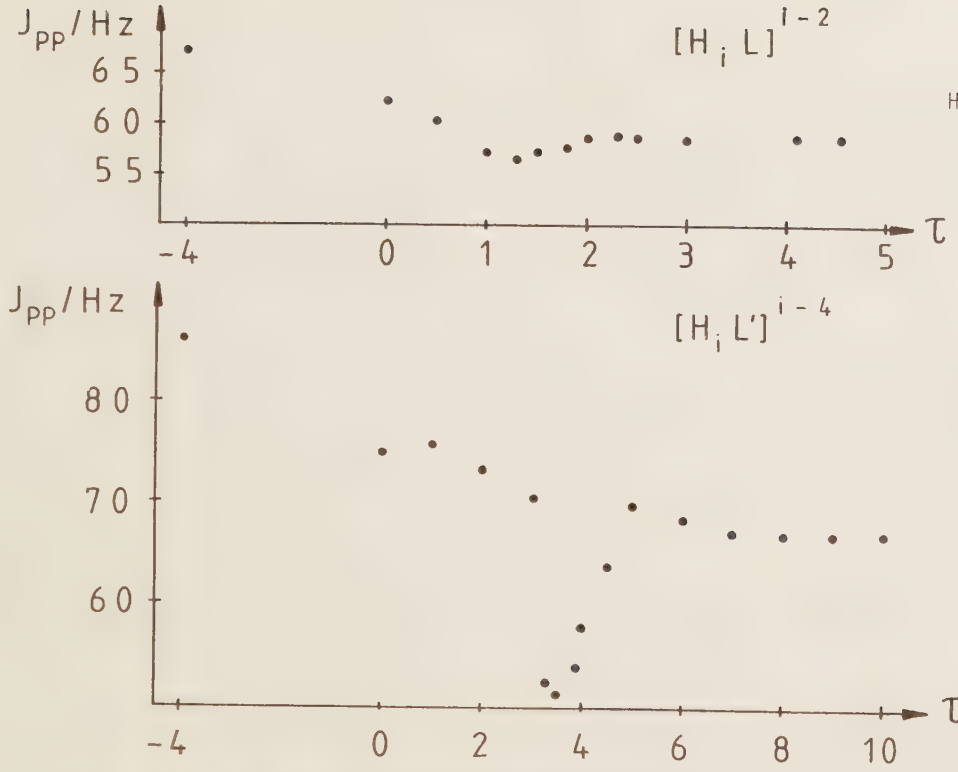
Die $^3J_{PP}$-Werte bei τ-Werten größer als acht sind nahezu konstant; es liegt das Anion L'^{4-} vor.

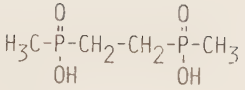
		PCH_2-Teil	PCH_3-Teil	
τ	pD*	$^3J_{PP}$/Hz	$^3J_{PP}$/Hz	$\overline{^3J_{PP}}$/Hz
-4.00	0.66	64.4	68.5	67.1
0.00	1.68	62.0	62.3	62.1
0.52	2.40	60.0	60.7	60.4
1.00	3.00	57.1	57.7	57.4
1.29	3.24	56.8	56.5	56.6
1.52	3.52	57.1	57.3	57.2
1.81	3.74	57.4	57.9	57.7
2.00	4.26	58.7	58.8	58.8
2.29	4.74	58.4	59.3	58.8
2.52	13.76	58.8	58.7	58.7
3.00	14.08	58.6	58.5	58.6
4.10	14 39	58.9	58.5	58.7
4.52	14.40	58.5	58.9	58.7

Tab. 3.12 titrationsgradabhängige Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7

τ	pD*	$^3J_{PP}$/Hz	τ	pD*	$^3J_{PP}$/Hz
-4.00	0.77	86.2	4.00	9.16	57.5
0.00	1.52	75.0	4.52	9.82	63.7
1.00	1.69	75.7	5.00	12.59	69.6
2.00	2.00	73.3	6.00	13.88	68.4
3.00	2 63	70.4	7.00	14.10	67.0
3.29	7.90	52.0	8.00	14.24	67.0
3.52	8.09	50.9	9.00	14.34	67.0
3.81	8.68	53.6	10.00	14.40	67.1

Tab. 3.13 titrationsgradabhängige Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8





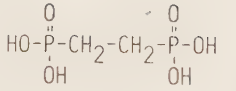


Abb.3.15 Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 und 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 vom Titrationsgrad τ ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$

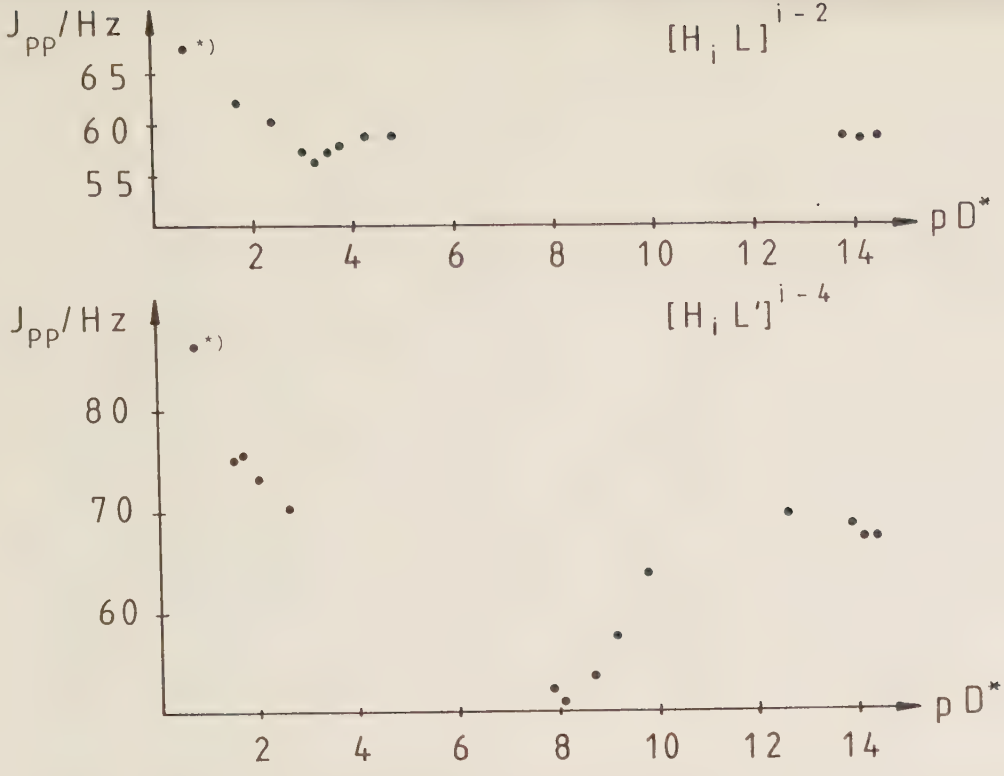
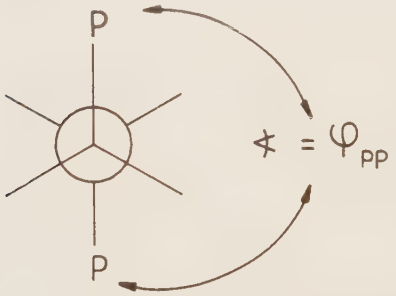


Abb.3.16 Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 und 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 vom pD*-Wert 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

3.3.4. Interpretation des Funktionsverlaufs $^3J_{PP}(\tau)$

Die konformationsbestimmten, vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der disubstituierten Ethanderivate $[H_iL]^{i-2}$ und $[H_iL']^{i-4}$ sind wichtige Indikatoren für den Rotationszustand der Systeme C-P*-C-C-P*-C und P-C-C-P. $^3J_{PP}$ reagiert sensitiv auf die Änderung des Diederwinkels φ_{PP}, wie wir schon in Kapitel 2 ausführlich erörtert haben.



$$^3J_{PP} = f(\varphi)$$

Im Gegensatz zur Titrationsgradabhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P resultiert aus den Funktionen $^3J_{PP}(\tau)$ ein direkter Hinweis auf eine Änderung des Diederwinkels φ aufgrund der beobachteten, absoluten Minima. Diese indizieren die Stabilisierung einer gauche-Konformation für HL^- und HL'^{3-} durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke.

Da die trans - Anordnung der Struktureinheit P-C-C-P für vollständig protonierte und deprotonierte Spezies der Säuren H_2L 7 und H_4L' 8 durch Röntgenstrukturanalysen bzw. MNDO-Rechnungen gesichert ist,[32,33,58] sollte die beobachtete Reduktion von $^3J_{PP}$ mit einer Abnahme von φ_{PP} korrelieren.

H_2L P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7

J_{PP} = 62.1 Hz

τ = 0

pD* = 1.68

H_4L' 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8

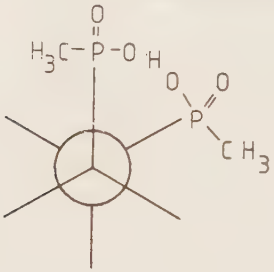
J_{PP} = 75.0 Hz

τ = 0

pD* = 1.52

Abb.3.17 Vorzugskonformationen der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure H_2L 7 und der 1,2-Ethanbisphosphonsäure H_4L' 8 mit Angabe der vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ beim Titrationsgrad τ = 0 und dem gemessenen pD*-Wert (0.25 m Lösungen in D_2O)

HL^- monoprotonierte Spezies der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7

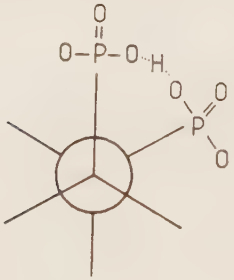


J_{PP} = 56.6 Hz

τ = 1.29

pD* = 3.24

HL'^{3-} monoprotonierte Spezies der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8



J_{PP} = 50.9 Hz

τ = 3.52

pD* = 8.09

Abb.3.18 Durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisierte gauche-Konformationen der monoprotonierten Systeme HL^- und HL'^{3-} der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 und 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 mit Angabe der vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$, des Titrationsgrads τ und des gemessenen pD*-Werts (0.25 m Lösungen in D_2O/KOH)

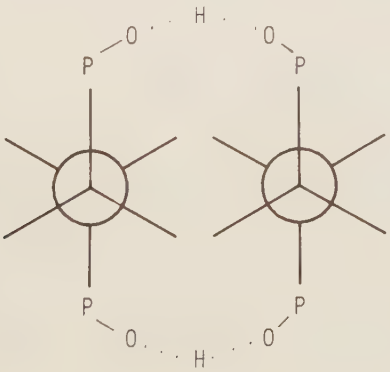
Diese läßt wiederum auf die Ausbildung einer gauche-Konformation schließen, welche im monoprotonierten Zustand der untersuchten Systeme durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert werden kann.

Eine gauche-Konformation für HL^- und HL'^{3-} kann bisher nur für den gelösten Zustand NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Aus Ansätzen zur Isolierung des entsprechenden Trinatriumsalzes der 1,2-Ethanbisphosphonsäure H_4L' resultiert immer das Di- und Tetranatriumsalz nach

$$2\ H_4L' + 6\ NaOH \longrightarrow Na_2H_2L' + Na_4L' + 6\ H_2O$$

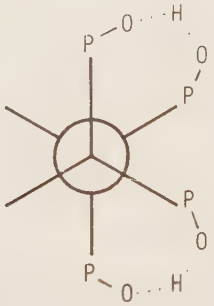
Die hier abgeleitete Struktur der monoprotonierten Systeme HL^- und HL'^{3-} ist also nur in Lösung bevorzugt und kann in kristallinem Zustand nicht stabilisiert werden.

Wie die Röntgenstrukturanalyse der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 belegt,[32] sind im Kristallverband durch intermolekulare Wasserstoffbrücken verknüpfte, cyclische Anordnungen des Typs

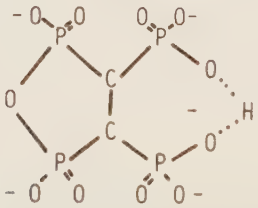


bevorzugt.

Im Fall des Hexaguanidinium-Salzes der 1,1,2,2-Ethantetrakisphosphonsäure sind dahingegen zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken röntgenstrukturanalytisch nachweisbar.[60]

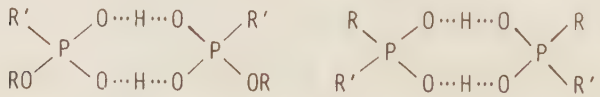


Auch in dem cyclischen Derivat der 1,1,2,2-Ethantetrakisphosphonsäure 11 liegt eine Struktureinheit



vor.[61]

Daß in flüssiger Phase die Ausbildung von Dimeren



bevorzugt ist, zeigen Untersuchungen an Monophosphon- und -phosphinsäuren.[62,64]

Monophosphinsäuren und deren Anion neigen ebenfalls zur Adduktbildung nach [64]

In Analogie bilden die 1,2-disubstituierten Ethanderivate in Lösung intramolekulare Assoziate, wie hier NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

R = $-O^-$; $-CH_3$

3.3.5. Titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_H

Um die Systeme $[H_iL]^{i-2}$ und $[H_iL']^{i-4}$ weiterhin zu charakterisieren, wurde auch die Titrationsgradabhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H untersucht. Aus den entsprechenden Graphiken (Abb.3.20-3.22) geht hervor, daß die chemischen Verschiebungen δ_H beider Systeme mit dem Titrationsgrad abnehmen.

τ	pD*	δ_H /ppm (CH_2)	δ_H /ppm (CH_3)	τ	pD*	δ_H /ppm (CH_2)	δ_H /ppm (CH_3)
-4.00	0.66	2.03	1.59	2.00	4.26	1.68	1.28
0.00	1.68	1.99	1.55	2.29	4.74	1.65	1.25
0.52	2.40	1.93	1.49	2.52	13.76	1.63	1.24
1.00	3.00	1.85	1.42	3.00	14.08	1.63	1.24
1.29	3.24	1.82	1.39	4.10	14.39	1.63	1.24
1.52	3.52	1.78	1.36	4.52	14.40	1.63	1.24
1.81	3 74	1.74	1.33				

Tab.3.14 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_H der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7

τ	pD*	δ_H /ppm	τ	pD*	δ_H /ppm
-4.00	0.77	2.02	4.00	9.16	1.61
0.00	1.52	1.96	4.52	9.82	1.54
1.00	1 69	1.95	5 00	12.59	1.51
2.00	2.00	1.92	6.00	13.88	1.51
3.00	2.63	1.85	7.00	14.10	1.51
3.29	7.90	1.68	8.00	14.24	1.51
3.52	8.09	1.68	9.00	14.34	1.51
3.81	8.68	1.62	10.00	14.40	1.51

Tab.3.15 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_H der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8

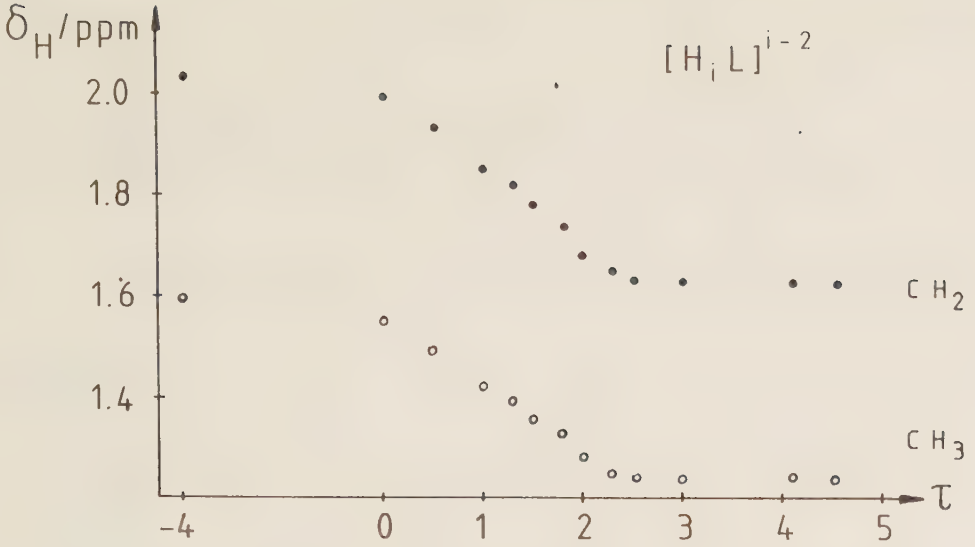


Abb.3.19 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure vom Titrationsgrad τ
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$

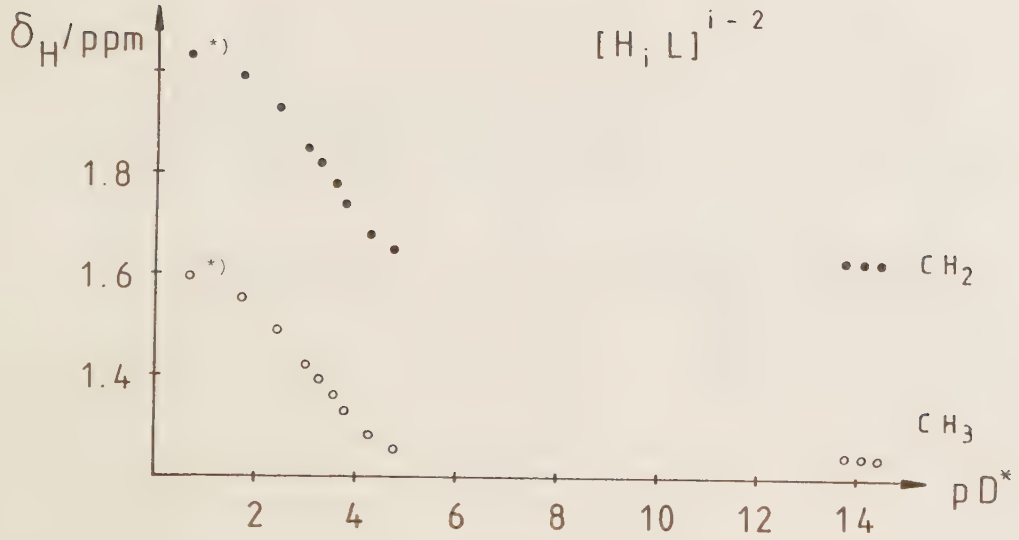


Abb.3.20 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 vom pD*-Wert
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

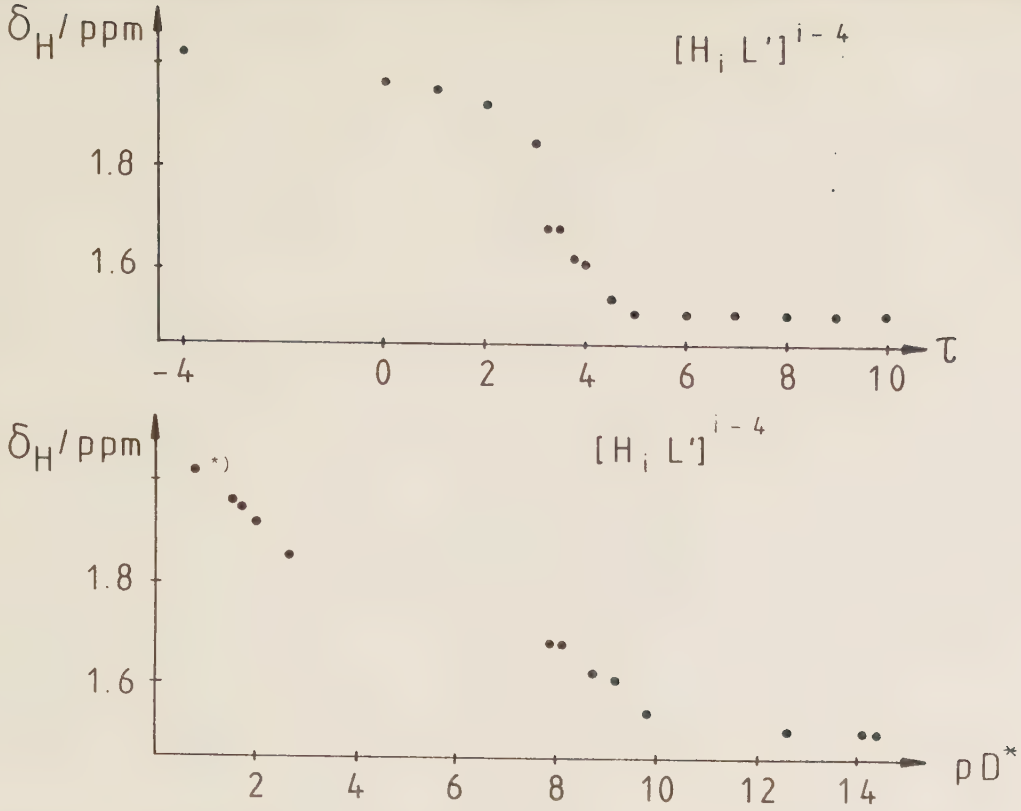


Abb.3.21 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_H (CH_2) der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 vom Titrationsgrad τ und pD*-Wert
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

Für protonierte und deprotonierte Spezies betragen die Differenzen der chemischen Verschiebungen δ_H für die Methylenprotonen der P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 -0.40 ppm und für die 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 -0.51 ppm. -0.35 ppm resultieren für $\Delta\delta_H$ der Methylprotonen in $[H_iL]^{i-2}$.

Die vorliegenden Resultate verdeutlichen, daß sich die Funktionsverläufe $\delta_H(\tau)$ und $\delta_P(\tau)$ auffallend von der Titrationsgradabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ in H_2L und H_4L' unterscheiden. Sowohl die chemischen Verschiebungen δ_P, als auch die chemischen Verschiebungen δ_H der Phosphin- und Phosphonsäure 7 und 8 nehmen mit Zunahme des Titrationsgrades τ ab. Im Gegensatz zu dieser τ -Wertabhängigkeit der chemischen Verschiebungen zeichnen sich die Funktionen $^3J_{PP}(\tau)$ durch charakteristische Minima aus, welche Aufschluß über mögliche Vorzugskonformationen der monoprotonierten Systeme HL^- und HL'^{3-}geben.

3.4. P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure

3.4.1. Ergebnisse der titrationsgradabhängigen $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Messungen

Für die Aufnahme der titrationsgradabhängigen Funktionen wurden 0.25 M Lösungen der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure H_3L 9 in D_2O bei definierten Titrationsgraden vermessen.

Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR resultieren für das System $[H_iL]^{i-3}$ über den gesamten Titrationsgradbereich AB_2-Spektren mit starkem AX_2-Charakter.

Die chemischen Verschiebungen δ_{P_A} und δ_{P_B} nehmen mit dem Titrationsgrad τ ab. Für τ-Werte größer/gleich 4.0 erreichen die Funktionen $\delta_{P_A}(\tau)$ und $\delta_{P_B}(\tau)$ ihren charakteristischen Grenzwert. Die für die vollständig protonierte und deprotonierte Spezies resultierenden Differenzen $\Delta\delta_P$ sind gleicher Größenordnung; der Kern A erfährt eine Verschiebung von 10.19 ppm zu höherem Feld im Vergleich zu einer Reduktion um 9.94 ppm von δ_{P_B}.

Die vicinale Kopplungskonstante $^3J_{PP}$ nimmt in dem Bereich von τ gleich -4 bis τ gleich 1 um 0.93 Hz zu. Für τ-Werte größer/gleich 1 bis 3.52 ist eine Reduktion von $^3J_{PP}$ um 5.57 Hz zu beobachten. Die im Alkalischen erhaltenen Werte korrespondieren mit dem Anion L^{3-}.

τ	pD*	δ_{P_A}/ppm	δ_{P_B}/ppm	$^3J_{PP}$/Hz
-4.00	0.70	54.52	50.06	20.80
0.00	1.20	52.84	48.69	21.32
0.52	1.71	51.93	47.83	21.50
1.00	1.89	50.93	46.74	21.73
1.29	2.42	50.31	45.90	21.65
1.52	2.68	49.94	45.29	21.46
1.81	2.97	49.51	44.52	21.20
2.00	3.22	49.07	43.70	20.84
2.29	5.12	48.28	42.58	20.14
2.52	5.88	47.39	41.98	19.23
2.81	6.23	46.51	41.41	18.33
3.00	6.48	45.81	40.94	17.59
3.29	6.98	45.07	40.49	16.90
3.52	13.39	44.41	40.44	16.17
4.00	13.97	44.32	40.04	16.21
5.00	14.17	44.36	40.02	16.17
7.52	14.28	44.34	40.02	16.16

Tab.3.18 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_{P_A}, δ_{P_B} und Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der P, P', P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9

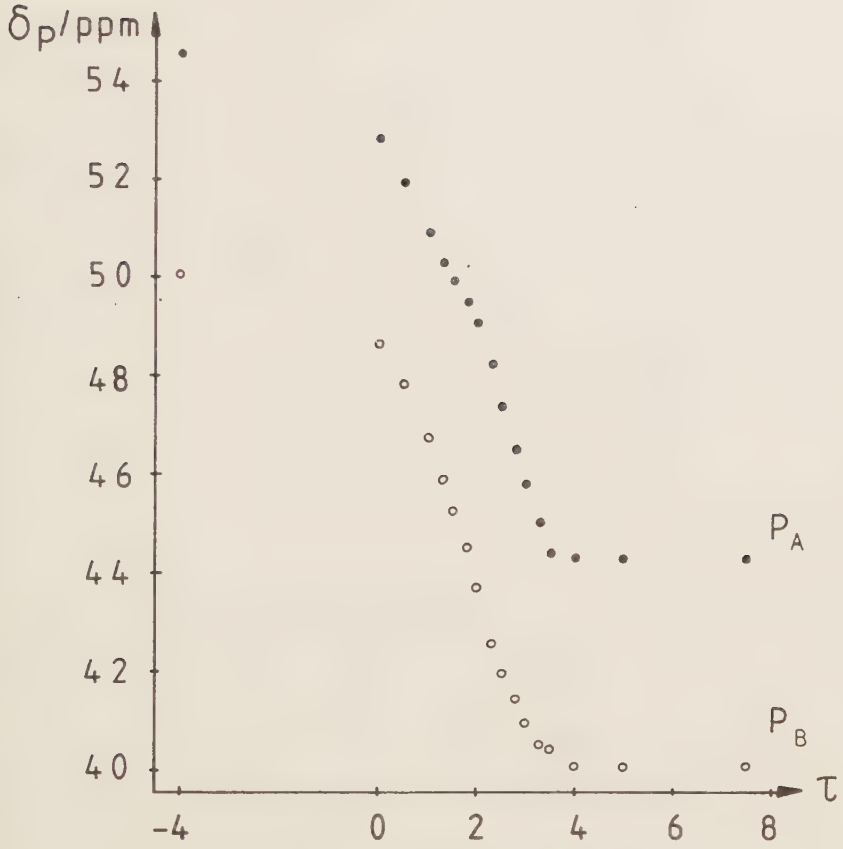


Abb.3.22 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 vom Titrationsgrad τ
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$

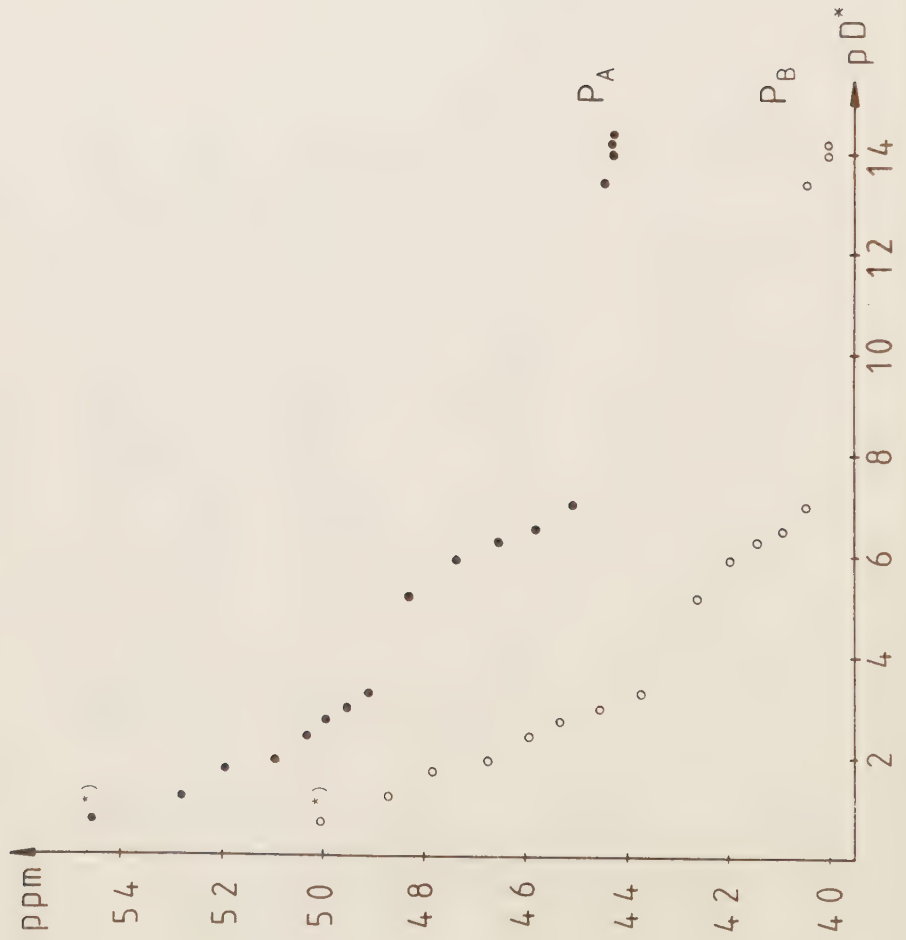


Abb.3.23 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 vom pD*-Wert; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

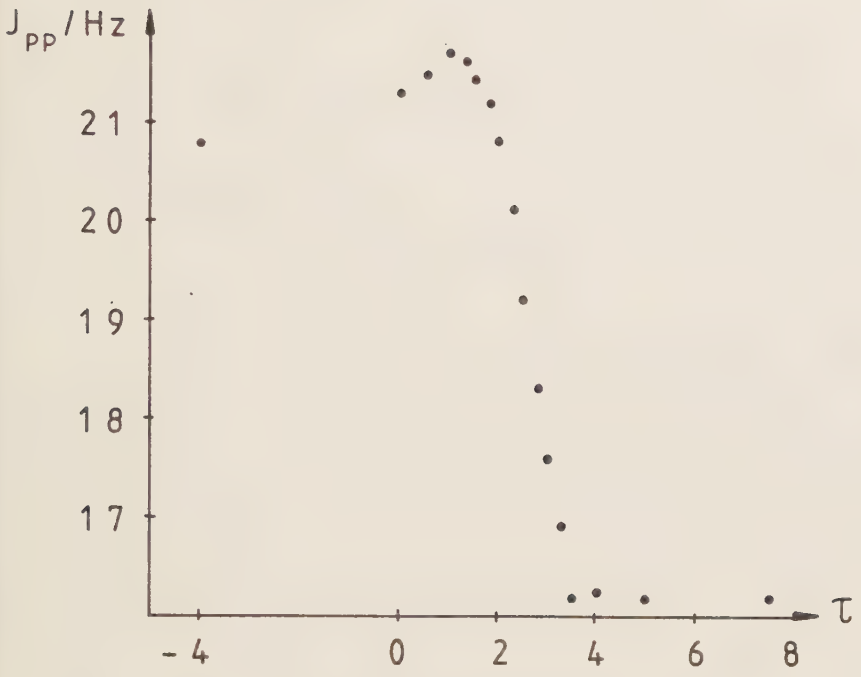


Abb.3.24 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 vom Titrationsgrad τ
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$

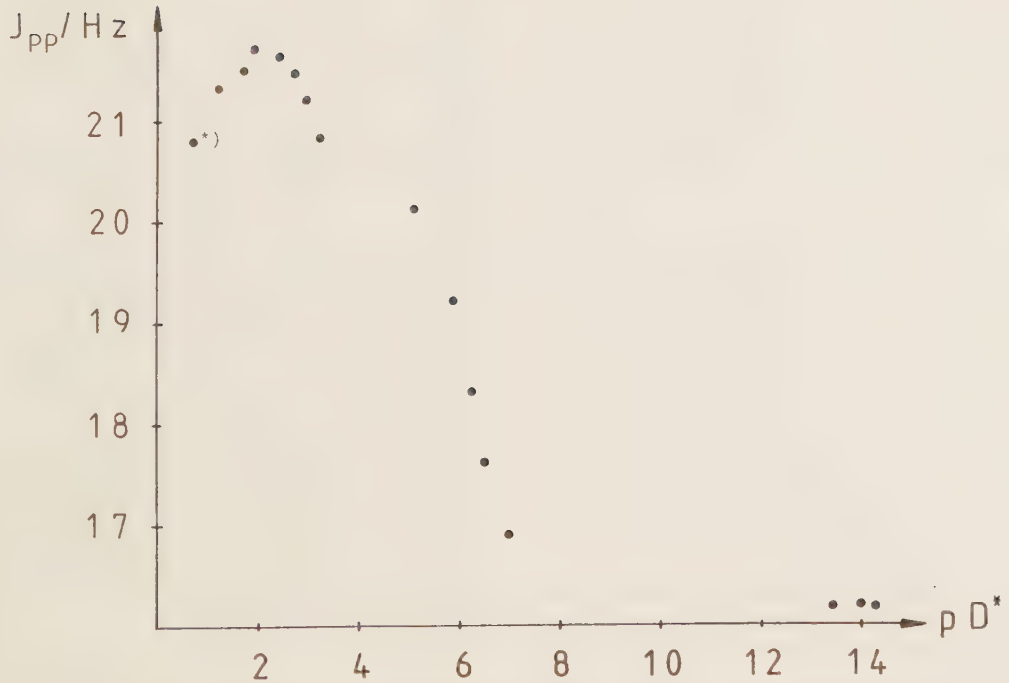


Abb.3.25 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^3J_{PP}$ der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 vom pD*-Wert
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

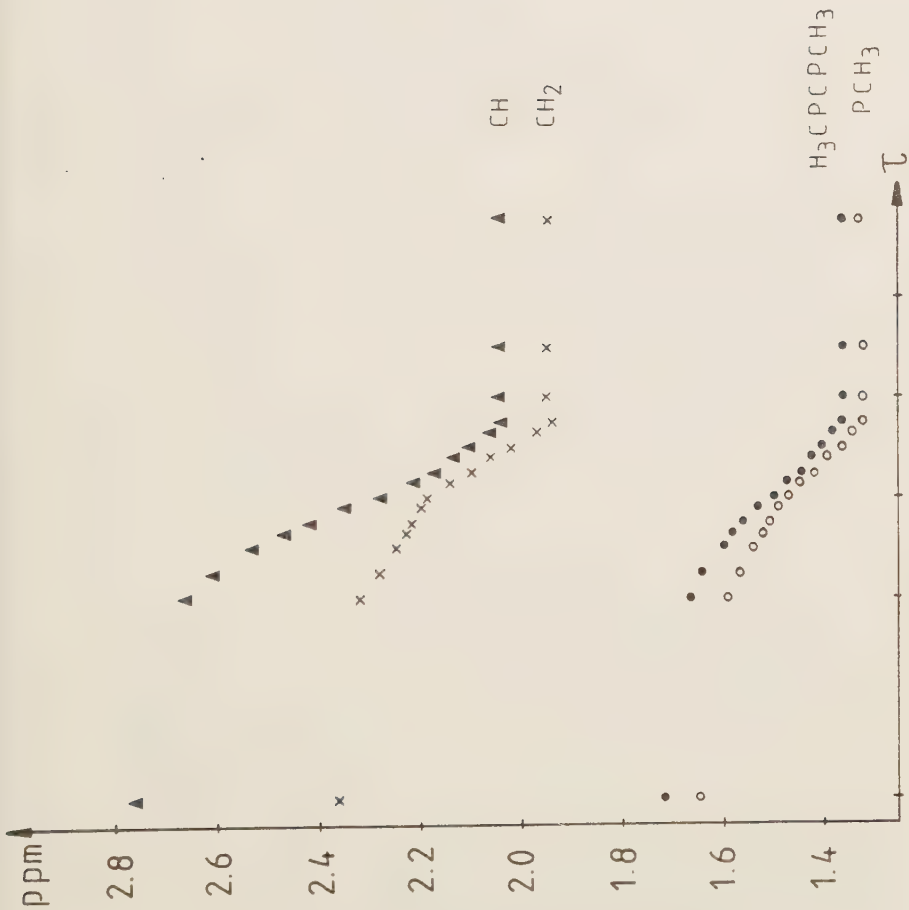


Abb.3.26 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 vom Titrationsgrad τ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$

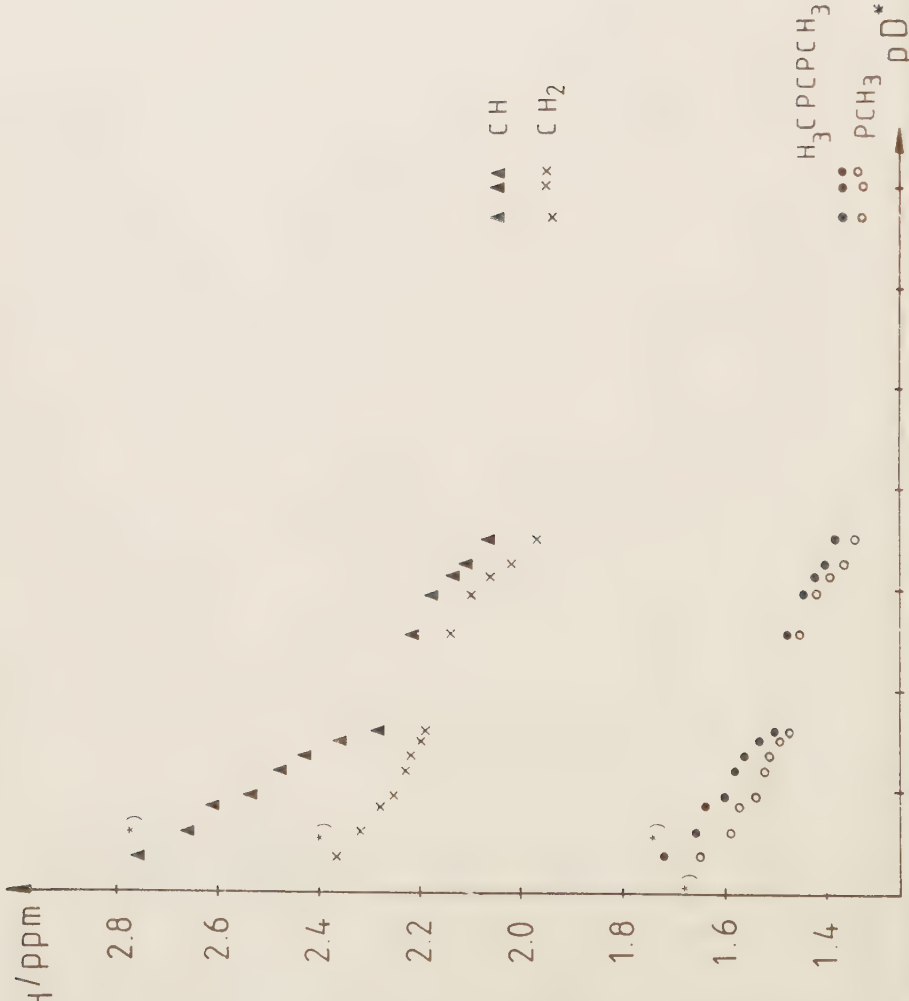


Abb.3.27 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 vom pD*-Wert ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

3.4.2. Die chemischen Verschiebungen δ_H als Funktion des Titrationsgrads

Aus den Untersuchungen der Titrationsgradabhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H des Systems $[H_iL]^{i-3}$ resultieren die in den Abbildungen 3.26 und 3.27 dargestellten Funktionen. Die chemischen Verschiebungen der CH_3-, CH_2- und CH-Protonen nehmen mit dem Titrationsgrad ab. Im Alkalischen werden konstante, dem Anion L^{3-} entsprechende Werte erhalten.

Die chemische Verschiebung δ_H des CH-Protons erfährt mit einem $\Delta\delta_H$-Wert von -0.72 ppm die größte Verschiebung durch Deprotonierung des Systems. Für die CH_2- Protonen erhält man -0.41 ppm, für die Methylprotonen der Struktureinheit H_3C-P*-C-P*-CH_3 -0.36 ppm und für die der P*-CH_3- Einheit -0.32 ppm. Die chemischen Verschiebungen der CH_3- Protonen in H_3C-P*-C-P*-CH_3 sind größer, als in P*-CH_3.

τ	pD*	δ_H/ppm (PCH_3)	δ_H/ppm (CH_3PCPCH_3)	δ_H/pmm (CH_2)	δ_H/ppm (CH)
-4.00	0.70	1.65	1.72	2.36	2.76
0.00	1.20	1.59	1.66	2.32	2.66
0.52	1.71	1.57	1.64	2.28	2.61
1.00	1.89	1.54	1.60	2.25	2.53
1.29	2.42	1.52	1.58	2.23	2.47
1 52	2.68	1.51	1.56	2.22	2.42

Tab. 3.19 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_H der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9

τ	pD*	δ_H/ppm (PCH_3)	δ_H/ppm (CH_3PCPCH_3)	δ_H/ppm (CH_2)	δ_H/ppm (CH)
1.81	2.97	1.49	1.53	2.20	2.35
2.00	3.22	1.47	1.50	2.19	2.28
2.29	5.12	1.45	1.47	2.14	2.21
2.52	5.88	1.42	1.44	2.10	2.17
2.81	6.23	1.39	1.42	2.06	2.13
3.00	6.48	1.36	1.40	2.02	2.10
3.29	6.98	1.34	1.38	1.97	2.06
3.52	13.39	1.32	1.36	1.94	2.04
4.00	13.97	1.32	1.36	1.95	2.04
5.00	14.17	1.32	1.36	1.95	2.04
7.52	14.28	1.33	1.36	1.95	2.04

Tab.3.19 (Fortsetzung der vorigen Seite)

titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_H der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9

3.4.3. ^{13}C-Daten

Die chemischen Verschiebungen δ_C dieses Systems nehmen in Analogie zu den bereits diskutierten Strukturen mit dem Titrationsgrad zu. Die größte Steigerung erfährt dabei die chemische Verschiebung δ_C des CH-Inkrements mit 4.28 ppm. Betrachtet man nun die Titrationsgradabhängigkeit der Kopplungskonstanten $^nJ_{PC}$, so weist $^2J_{PC}$ von CH die auffälligste Differenz auf. Ein pD*-Sprung von 0.70 auf 1.20 erzeugt eine Reduktion dieses Parameters um 5.62 Hz.

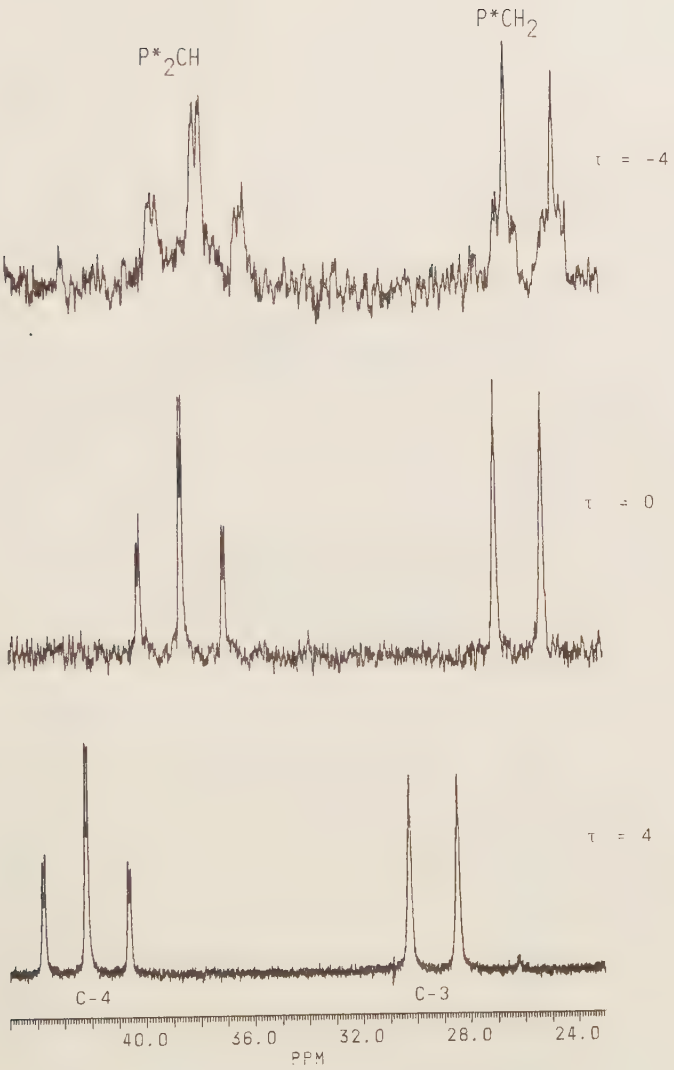


Abb.3.28 50.323 MHz $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren des Inkrements P*-C(3)-C(4)P*$_2$ der P,P',P''-Dimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 bei τ = -4, 0 und 4

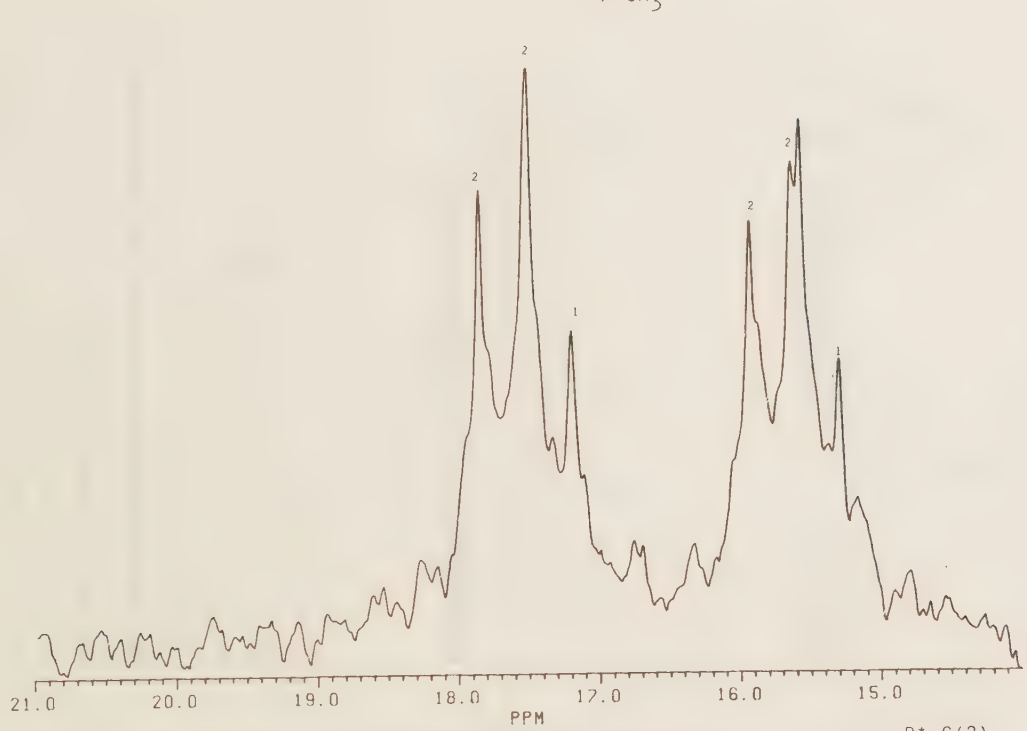


Abb.3.29 50.323 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des Inkrements C(1)-P*-C-C$\begin{matrix}\nearrow \text{P*-C(2)} \\ \searrow \text{P*-C(2)}\end{matrix}$

der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 bei τ = -4

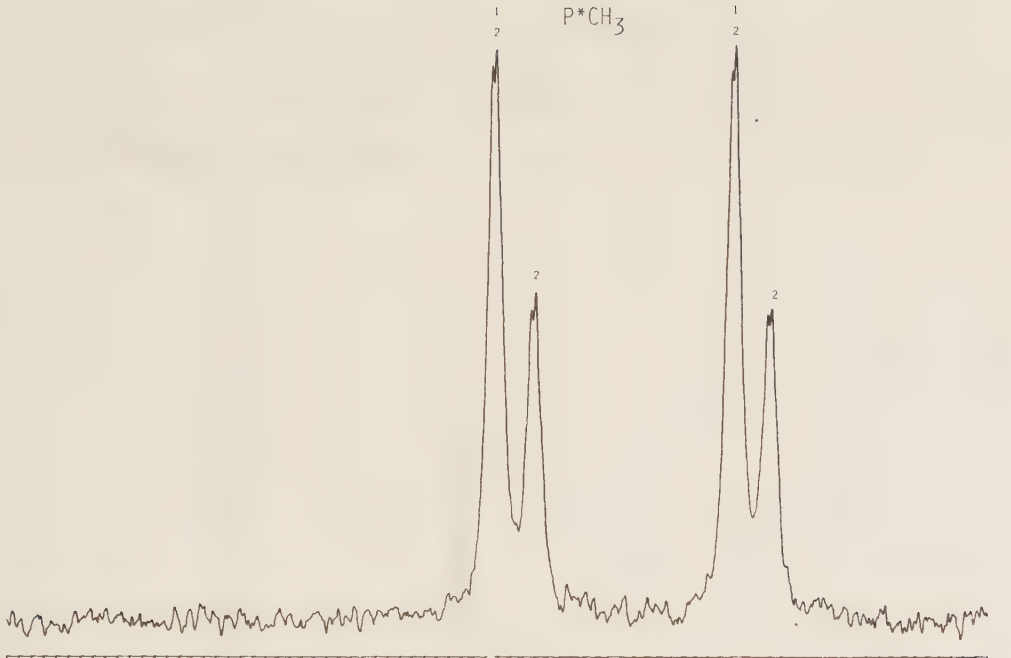


Abb. 3.30 50.323 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des Inkrements C(1)-P*-C-C$\begin{matrix}\nearrow \text{P*-(C2)} \\ \searrow \text{P*-C(2)}\end{matrix}$

der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 bei τ = 0

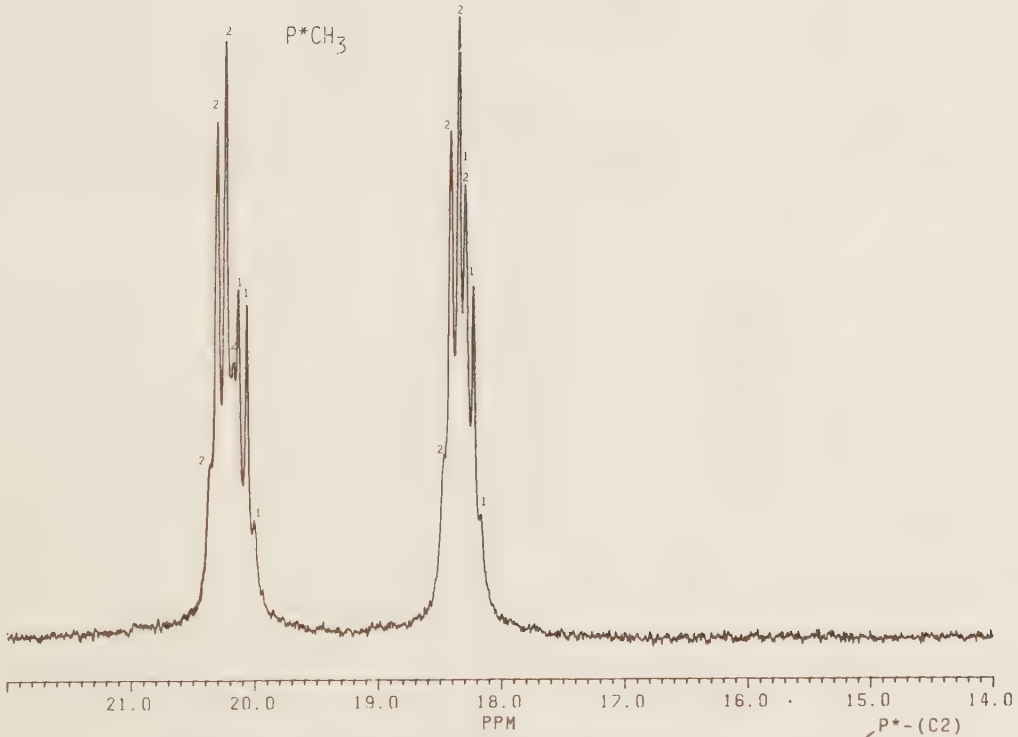
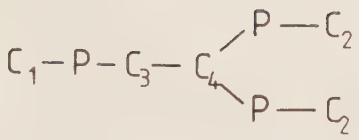


Abb.3.31 50.323 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des Inkrements C(1)-P*-C-C(P*-(C2))(P*-(C2))

der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9 bei τ = 4



τ	pD*	δ_C (1)/ppm	δ_C (2)/ppm	δ_C (3)/ppm	δ_C (4)/ppm
- 4.00	0.70	16.25	16.72	25.63	37.91
0.00	1.20	17.05	16.89	26.14	38.64
4.00	13.97	19.15	19.32	29.37	42.19

τ	pD*	$^1J_{PC}$(1)/Hz	$^1J_{PC}$(2)/Hz	$^1J_{PC}$(3)/Hz	$^1J_{PC}$(4)/Hz
- 4.00	0.70	95.15	96.86	88.83	80.29
0.00	1.20	97.63	96.40	87.49	79.23
4.00	13.97	92.23	95.93	90.14	78.62

τ	pD*	$^2J_{PC}$(3)/Hz	$^2J_{PC}$(4)/Hz	$^3J_{PC}$(2)/Hz	$^4J_{PC}$ (1)/Hz
- 4.00	0.70	n.a	10.14	16.65	n.a.
0.00	1.20	2.30	4.52	15.47	n.a
4.00	13.97	2.90	4.57	9.44	4.60

τ	pD*	$^4J_{PC}$(2)/Hz
- 4.00	0.70	n.a
0.00	1.20	1.72
4.00	13.97	4.57

Tab. 3.20 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_C und Kopplungskonstanten $^nJ_{PC}$ der P,P',P''-Trimethyl-1,1,2-Ethantrisphosphinsäure 9

3.5. P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethan-tetrakisphosphinsäure

3.5.1. Titrationsgradabhängige $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Messungen

Zur Bestimmung der Funktionen $\delta_P(\tau)$ und $\delta_P(pD^*)$ (Abb.3.32 und Abb.3.33) wurden 0.25 M Lösungen der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure H_4L 10 in D_2O bei definierten Titrationsgraden vermessen.

τ	pD*	δ_P /ppm	τ	pD*	δ_P/ppm (a)	δ_P /ppm (b)
-4.00	0.90	48.21				
0.00	1.03	46.37	3.52	7.90	42.84	39.29
1.00	1.43	45.08	3.68	8.04	42.68	39.25
2.00	2.89	42.84	3.88	8.53	41.24	39.39
2.29	4 63	42.48	4.00	8.67	40.38	39.52
2.52	5.33	42.15	4.52	9.57	38.35	39.71
2.81	5.71	41.93	4.73	13.37	37.60	39.78
3.00	5.85	41.87	7.81	14.32	37.56	39.74
3.29	6.35	41.13				

Tab.3.21 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_P der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethan-tetrakisphosphinsäure 10

Die für $[H_iL]^{i-4}$ von 10 erhaltenen Funktionsverläufe für die chemische Verschiebung δ_P in Abhängigkeit vom Titrationsgrad τ weichen erheblich von den für die bereits diskutierten Systeme resultierenden ab. Für die vollständig protonierte Spezies H_4L wird ein A_4-System, für das Anion L^{4-} ein $[AB]_2$-System beobachtet.

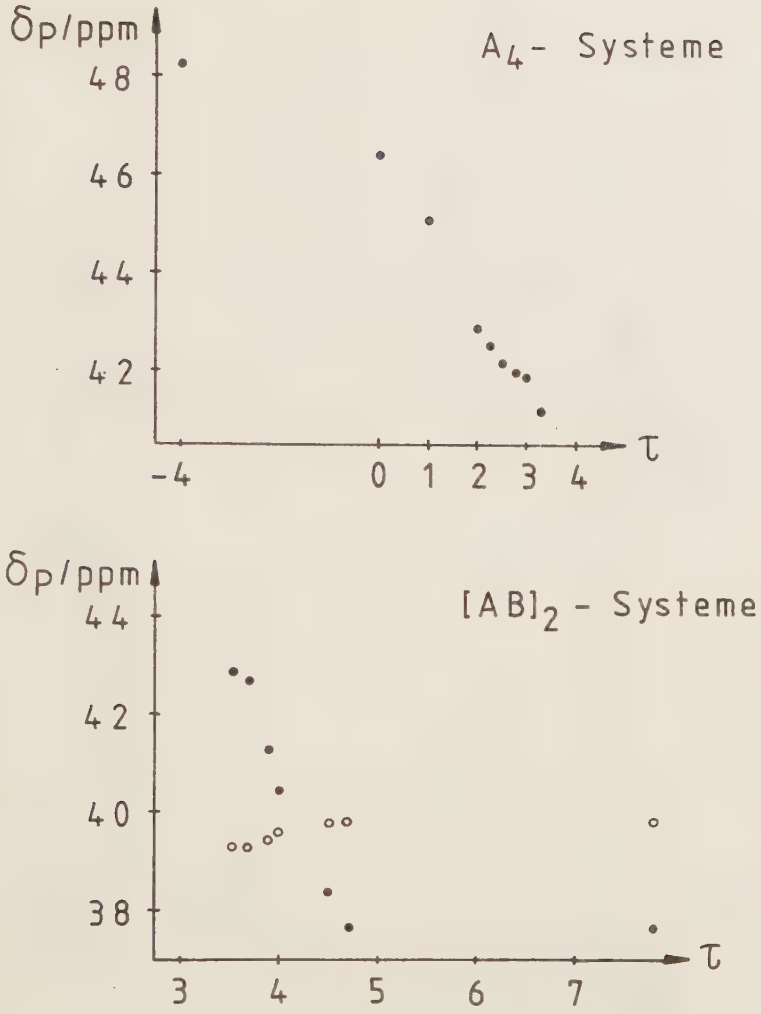


Abb.3.32 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 vom Titrationsgrad 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$

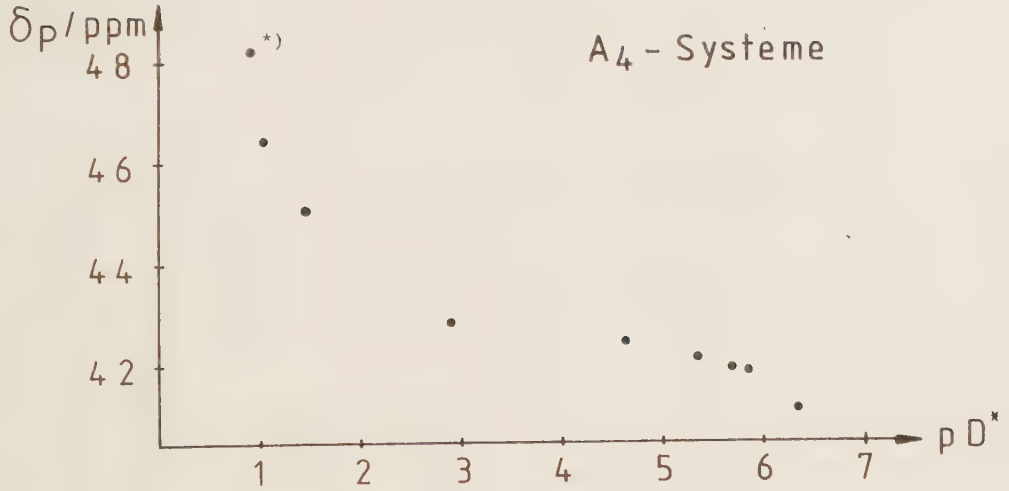


Abb.3.33 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 vom pD*-Wert im Bereich der beobachteten A_4-Systeme ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH bzw. $D_2O/HClO_4$ *)

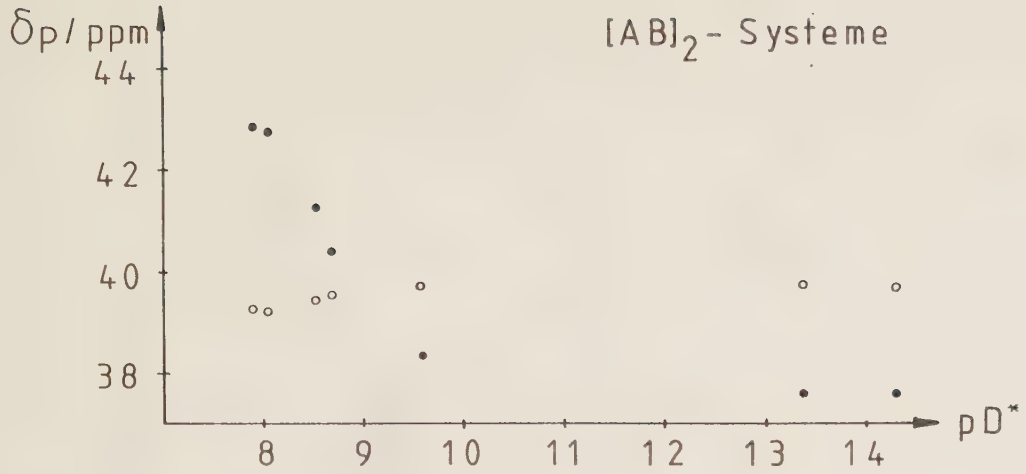
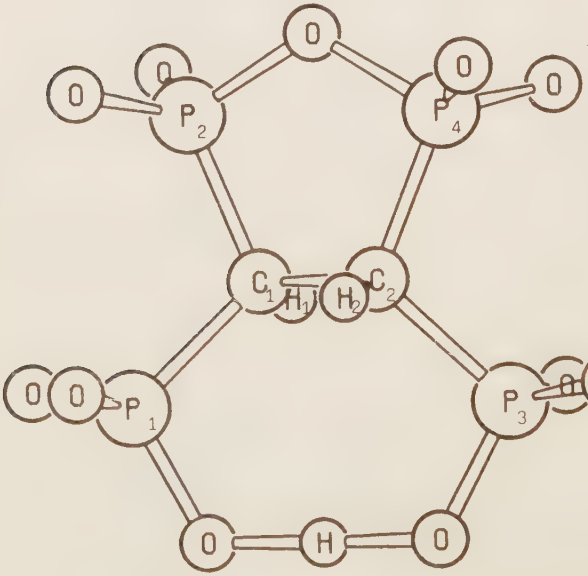


Abb.3.34 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 vom pD*-Wert im Bereich der beobachteten $[AB]_2$-Systeme ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH

Für τ-Werte von -4 bis 3.25 nimmt die chemische Verschiebung des Singulettes ab. Im Bereich von Titrationsgrad 3.52 bis 7.81 liegen $[AB]_2$-Systeme vor.

Um diesen Funktionsverlauf deuten zu können, wurde die Titrationsgradabhängigkeit von δ_P des cyclischen Derivates Na_5HL' 11 der 1,1,2,2-Ethantetrakisphosphonsäure untersucht, da von diesem Salz eine Röntgenstrukturanalyse zugänglich ist.[61] Nach Untersuchungen von G.Hägele läßt sich Na_5HL' 11 isolieren, indem man eine Lösung der 1,1,2,2-Ethantetrakisphosphonsäure H_8L' mit NaOH auf den Titrationsgrad 5 einstellt.[61] Für dieses Pentanatriumsalz Na_5HL' 11 resultiert die in Abbildung 3.35 dargestellte Struktur.[61]



Diederwinkel	(°)
P(1)C(1)C(2)P(3)	- 80.7
P(1)C(1)C(2)P(4)	+ 152.7
P(1)C(1)C(2)H(2)	+ 38.7
P(2)C(1)C(2)P(3)	+ 152.7
P(2)C(1)C(2)P(4)	+ 26.0
P(2)C(1)C(2)H(2)	- 88.0
H(1)C(1)C(2)P(3)	+ 38.7
H(1)C(1)C(2)P(4)	- 88.0
H(1)C(1)C(2)H(2)	+ 158.0

Abb.3.35 Aus Röntgenstrukturdaten für das cyclische Derivat Na_5HL'11 der 1,1,2,2-Ethantetrakisphosphonsäure resultierende Struktur [61]

Die wesentlichen Strukturmerkmale sind eine intramolekulare Wasserstoffbrücke und eine P-O-P-Verknüpfung. Na_5HL' 11 wird so in einer verzerrten anti-Konformation fixiert und stellt ein starres System dar. Wie die folgenden Studien zeigen, bieten sich Analogieschlüsse an.

τ	pH	δ_{P_Δ} /ppm		δ_A /ppm	δ_B /ppm
-15.00	0.35	19.12		18.25	13.90
- 5.00	0.83	18.99		18.32	13.76
- 4.00	1.06	18.91		18.34	13.82
- 3.00	1.32	18.89		18.40	13.74
- 2.00	1.84	18.88		18.31	13.64
- 1.00	2.94	18.88		17.28	15.11
- 0.52	6.07	/		16.65	16.39
0.00	8.73	/		19.47	15.36
1.00	11.32	/		21.11	15.73
1.40	12.34	/		20.68	15.68
1.70	12.57	20.88		21.50	15.75
1.90	12.64	21.07		21.60	15.85
2.00	12.76	21.59		22.86	16.00
2.75	12.85	21.50		22.71	15.93
3.00	12.87	21.94		23.37	16.09
4.00	12.93	22.22		23.58	16.17
5.00	13.01	22.73	22.26	23.77	16.23
7.00	13.10	22.57	22.43	24.03	16.33
9.00	13.21	24.12	22.64	23.48	16.43
15.00	13.24	23.76	22.51	/	/

Tab.3.22 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_P des cyclischen Derivates Na_5HL' 11 ; (0.1M Lösungen in H_2O); / = nicht beobachtet, Δ indiziert das mit 11 im Gleichgewicht stehende System

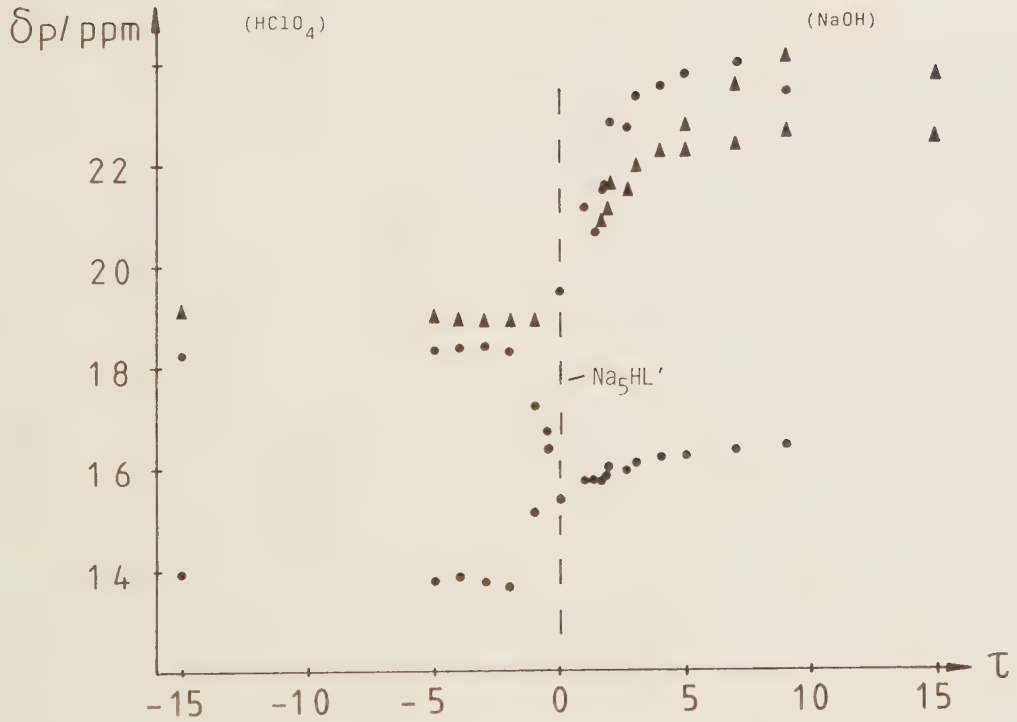


Abb.3.36 Abhangigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P des cyclischen Derivates Na_5HL' 11 (durch • gekennzeichnet) und des mit 11 im Gleichgewicht stehenden Systems (▲) vom Titrationsgrad τ
0.1 m Lösungen in $H_2O/NaOH$ bzw. $H_2O/HClO_4$

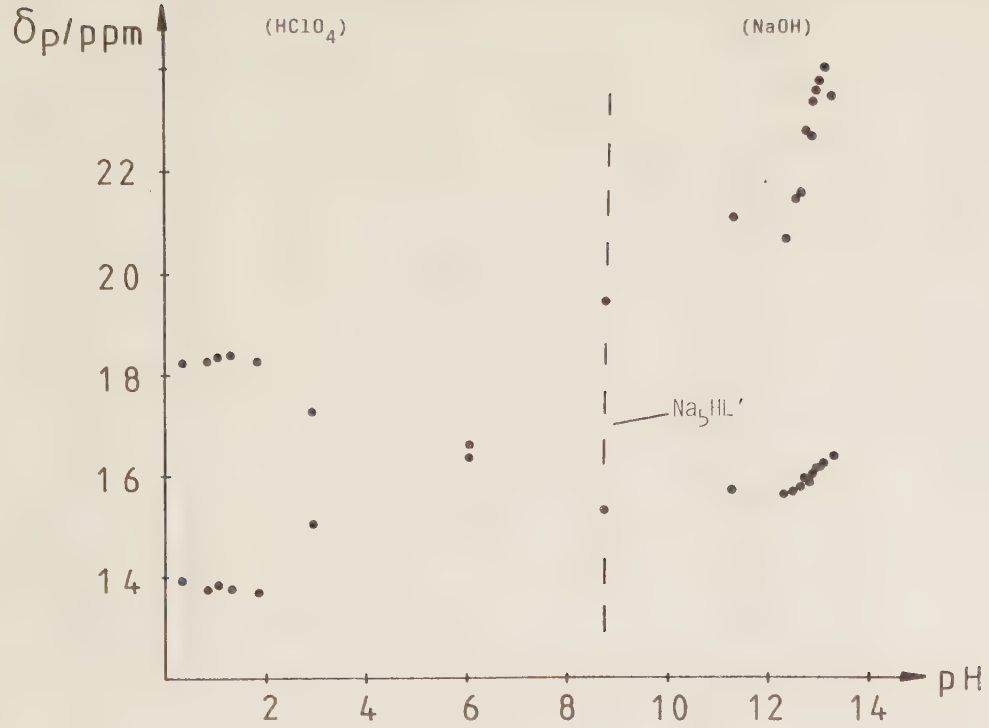


Abb.3.37 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P des cyclischen Derivates Na_5HL' 11 vom pH-Wert
0.1 m Lösungen in $H_2O/NaOH$ bzw. $H_2O/HClO_4$

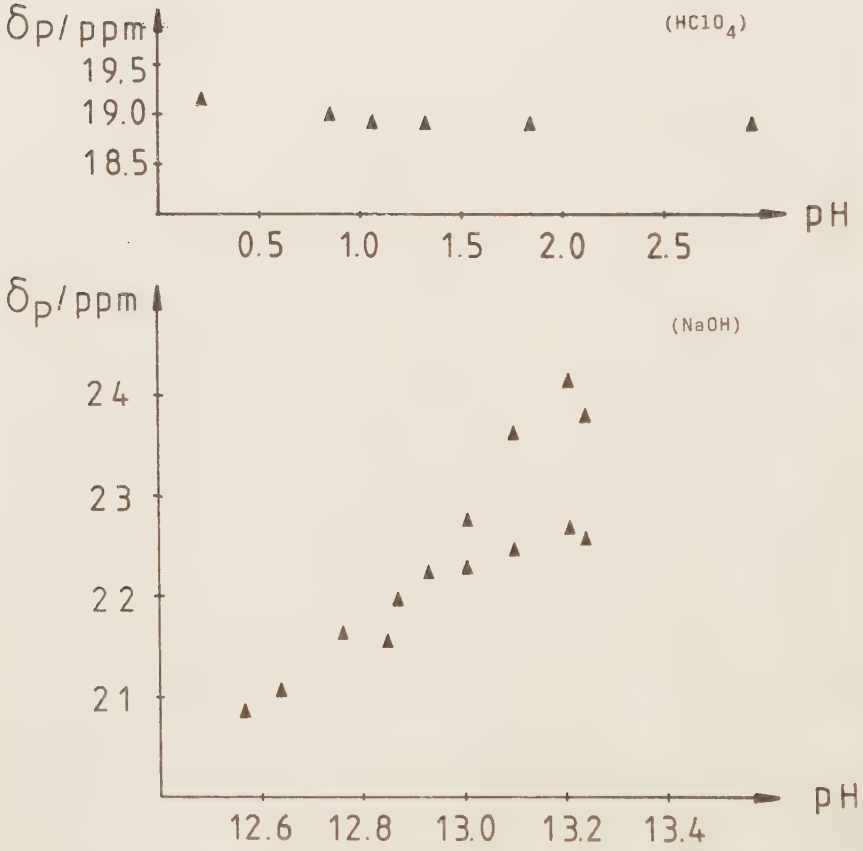


Abb.3.38 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P des mit Na_5HL' 11 im Gleichgewicht stehenden Systems vom pH -Wert; 0.1 m Lösungen in $H_2O/NaOH$ bzw. $H_2O/HClO_4$

Eine 0.1 M Lösung von Na_5HL' 11 in H_2O mit einem pH-Wert von 8.73 liefert im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ein $[AB]_2$-System. Für $\tau \leq 1$ und $\tau \geq 1.7$ liegen nun jeweils zwei Individuen in einem dynamischen Gleichgewicht vor.

Neben dem $[AB]_2$-System für Na_5HL' 11 liegt für τ gleich 0 bis $\tau = -15$ noch ein Singulett vor. Dieses A_4-System sollte dem frei rotierenden System zuzuordnen sein, da im sauren Medium die P-O-P-Brücke gespalten werden kann (Abb.3.39).

Für Titrationsgrade von 1.7 bis 4 wird neben dem $[AB]_2$-System für Na_5HL' ebenfalls ein Singulett beobachtet. Im Alkalischen wird die intramolekulare Wasserstoffbrücke abgebaut, so daß das System nur noch durch die P-O-P-Brücke konformationsfixiert ist. Der Abbau der Wasserstoffbrücke wirkt destabilisierend auf die anti-Konformation. Es folgt wahrscheinlich der Aufbruch der Anhydridstruktur, korrespondierend mit den im Bereich von τ gleich 1.7 bis 4.0 erhaltenen Singuletts.

Bei einem Titrationsgrad von 5 geht das A_4- in ein $[AB]_2$-System über. Dieses experimentelle Resultat spricht für eine Reorientierung in eine stabile gauche-Konformation, wahrscheinlich durch erneute P-O-P-Verknüpfung (Abb.3.4).

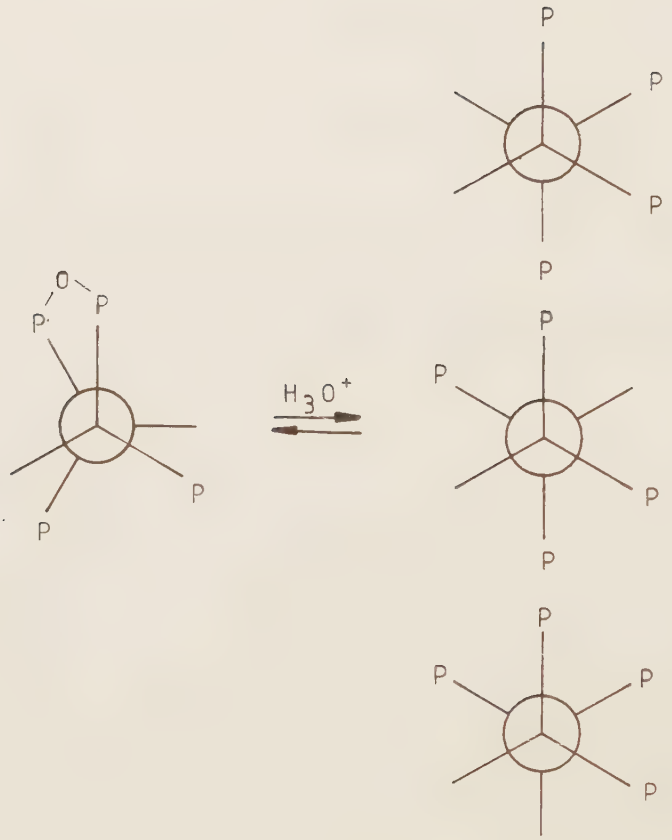


Abb.3.39 Spaltung der P-O-P-Brücke durch Protonierung des cyclischen Derivats Na_5HL' 11 der 1,1,2,2-Ethantetrakisphosphonsäure, korrespondierend mit den im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum für $\tau \leq -1.00$ beobachteten Singuletts (Δ)

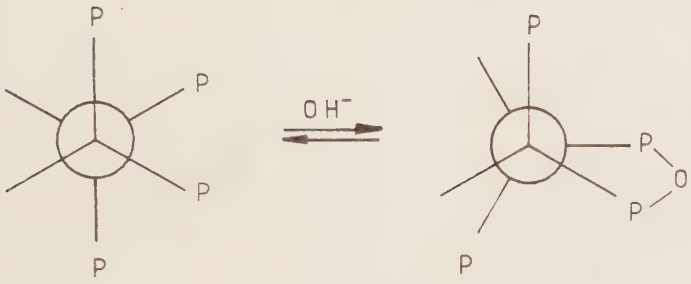


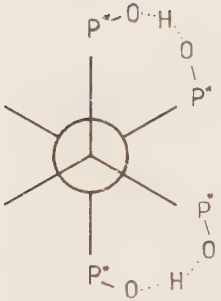
Abb.3.40 mögliche Kondensation bei τ größer/gleich 5 für Na_5HL' 11, korrespondierend mit den im $^{31}P\{^1H\}$-NMR beobachteten $[AB]_2$-Systemen (Δ)

Die für die P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure H_4L 10 vorliegenden Funktionen $\delta_P(\tau)$ und $\delta_P(pD^*)$ weisen die gleichen Charakteristika auf, wie die für Na_5HL' 11 erhaltenen.

Für Titrationsgrade größer/gleich 3.52 resultieren $[AB]_2$ - Systeme und der Verlauf der chemischen Verschiebungen δ_{P_A} und δ_{P_B} ist gegenläufig.

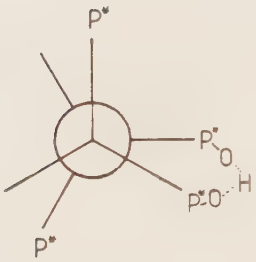
Erst für τ-Werte größer als 4.52 ist eine Feinstruktur der Spektren zu erkennen. Die fehlende Auflösung für den Bereich der Titrationsgrade 3.52 bis 4.52 spricht für interessante Austauschphänomene, die noch nicht verstanden werden.

$[H_iL]^{i-4}$ 10 hat theoretisch folgende Möglichkeiten zur Konformationsstabilisierung über intramolekulare Wasserstoffbrücken:



$\tau = 2$

pD* = 2.89



$\tau = 3$

pD* = 5.58

Im Bereich der τ-Werte 0 bis 3.29 findet man im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum nur Singuletts, also A_4-Systeme für einen freien Rotator. Erst bei Titrationsgraden größer als 3.29 wird durch die vorliegenden $[AB]_2$-Systeme eine Vorzugskonformation indiziert. In diesem Bereich ist aber die Stabilisierung des Systems $[H_iL]^{i-4}$ über die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken nicht mehr möglich. Eine Konformationsstabilisierung durch intramolekulare Wasserstoffbrücken sollte für pD*-Werte größer 6.35 auszuschliessen sein.

Die Röntgenstrukturanalyse für $Na_5HL' \cdot 11$ und die erhaltenen Funktionen $\delta_P(\tau)$ und $\delta_P(pH)$ für diese Spezies machen einen anderen Mechanismus wahrscheinlich: Die für die 1,1,2,2-Ethantetrakisphosphonsäure beim Titrationsgrad fünf ausgebildete P-O-P-Brücke korrespondiert mit Kondensationserscheinungen im Alkalischen.

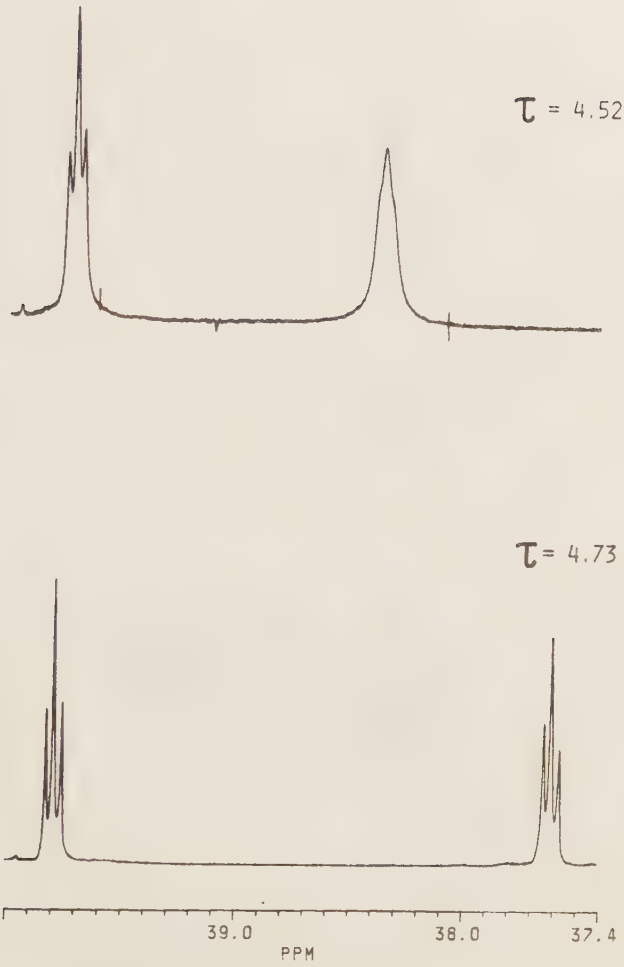


Abb.3.41 81.015 MHz $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der P,P',P''-P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 bei τ = 4.52 und 4.73
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH

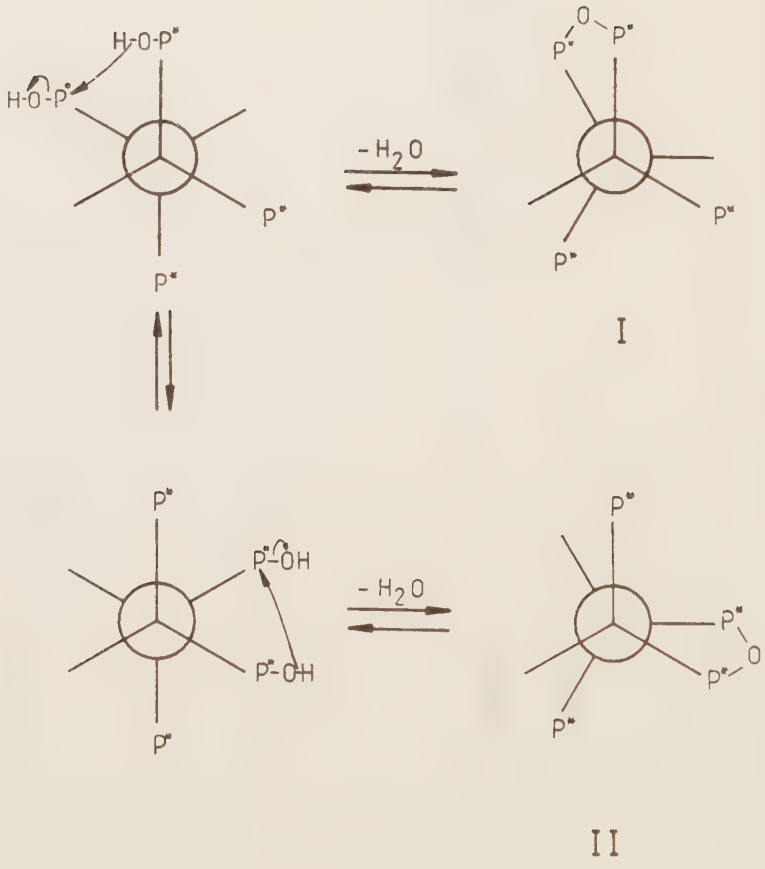


Abb.3.42 Postulierte Gleichgewichtsreaktion zwischen der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 und ihrem Kondensationsprodukt im Bereich τ = 3.52 bis 4.52

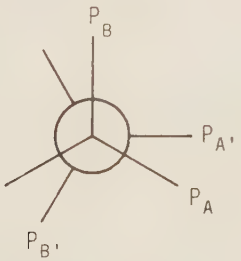
Eine Konformation mit Anhydridstruktur sollte somit die experimentellen Ergebnisse erklären. Da bei τ-Werten größer als 3.29 eine anti-Konformation nicht durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert werden kann, dürfte die mit II bezeichnete bevorzugt sein. Eine verzerrte gauche-Konformation ist, wie unter 2. gezeigt wurde, bei 1,1,2,2-tetrasubstituierten Ethanen bevorzugt aufgrund der Minimalisierung der g-Wechselwirkungen. Dieser Befund wird zudem gestützt durch die aus den $[AB]_2$-Spektren resultierenden Beträgen für N

τ	pD*	N/Hz
4.52	9.57	5.6
4.73	13.37	5.5
7.81	14.32	5.4

Tab.3.23 Die aus den $[AB]_2$-Spektren mit Feinstruktur extrahierbaren N-Werte der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10

* $N = J_{AB'} + J_{AB}$

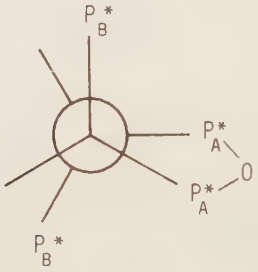
In einer verzerrten gauche-Konformation



betragen die Diederwinkel $\varphi_{AB'}$ und $\varphi_{A'B}$ annähernd 90°, das heißt die vicinalen Kopplungen $J_{AB'}$ bzw. $J_{A'B}$ werden zu

Null (siehe 2.5.3, Seite 51). Die erhaltenen Beträge für N werden hier also durch die geminalen Kopplungen J_{AB} bestimmt. Im Fall des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 kann $^2J_{PP}$ zwischen 0 und 11 Hz betragen (siehe Seite 48). Werte von 5.4 bis 5.6 Hz liegen also im Erwartungsbereich für geminale Kopplungen $^2J_{PP}$.

Die $[AB]_2$ -Systeme für $\tau \geq 4.52$ sind zudem, wie die Hochtemperatur-NMR-Messungen belegen (3.5.2), bis 368 K stabil, korrespondierend mit der Struktur:



τ = 7.81

δP_A = 39.74 ppm

δP_B = 37.56 ppm

N = 5.4 Hz

Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ_P stützt sich auf in der Literatur vorliegende Daten für Phosphinsäureanhydride $R_1R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}O\overset{O}{\overset{\|}{P}}R_2R_1$ und Phosphinsäuren $R_1R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}OH$.[65]

		$R_1R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}O\overset{O}{\overset{\|}{P}}R_2R_1$	$R_1R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}OH$
R_1	R_2	δ_P/ppm	δ_P/ppm
CH_3	CH_3	52.6	48.6
C_6H_5	CH_3	43.7	40.1
C_6H_5	C_6H_5	33.1	25.5

Tab.3.24 chemische Verschiebungen δ_P von Phophinsäureanhydriden und den analogen Phosphinsäuren [65]

Für die Phosphinsäureanhydride werden stets größere δ_P-Werte erhalten, als für die analogen Phosphinsäuren. Im vorliegenden Anhydrid sollte also für $\tau \geq 4.52$ gelten: $\delta_{P_A} > \delta_{P_B}$ Beim Titrationsgrad 4.52 bricht dann die Feinstruktur des B-Teils zusammen (Abb.3.41), was für den Beginn der in Abbildung 3.42 skizzierten Gleichgewichtsreaktion spricht. Diese korrespondiert mit dem Funktionsverlauf $\delta_P(\tau)$ und $\delta_P(pD^*)$ im Bereich von τ gleich 3.52 ($pD^*=7.90$) bis 4.52 ($pD^*=9.57$). In den $[AB]_2$-Spektren ($\tau \geq 3.52$) können nun die chemischen Verschiebungen δ_P wie folgt zugeordnet werden. Die in Tabelle 3.21 (S.134) mit (a) indizierten δ_P-Werte entsprechen der chemischen Verschiebung δ_{P_B} der nichtfixierten Phosphinsäurefunktion, die mit (b) indizierte der chemischen Verschiebung δ_{P_A} der P-O-P-verbrückten Struktureinheit.

δ_{P_B} nimmt mit dem Titrationsgrad τ ab, entsprechend der hier für Ethan-Oligo-Phosphinsäuren beobachteten Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P von τ. Für den Bereich von $\tau = 3.52$ bis 7.81 beträgt $\Delta\delta_{P_B}$ -5.28 ppm, δ_{P_A} nimmt um 0.45 ppm zu. Eine Zunahme von δ_{P_A} mit dem Titrationsgrad τ ist charakteristisch für P-O-P-verbrückte Strukturen, wie beispielsweise Untersuchungen an kondensierten Phosphaten belegen.[47]

3.5.2. HT-NMR-Messungen

Hochtemperatur-NMR-spektroskopische Messungen beweisen die Reversibilität der Kondensationsreaktion (Abb.3.43-3.45).

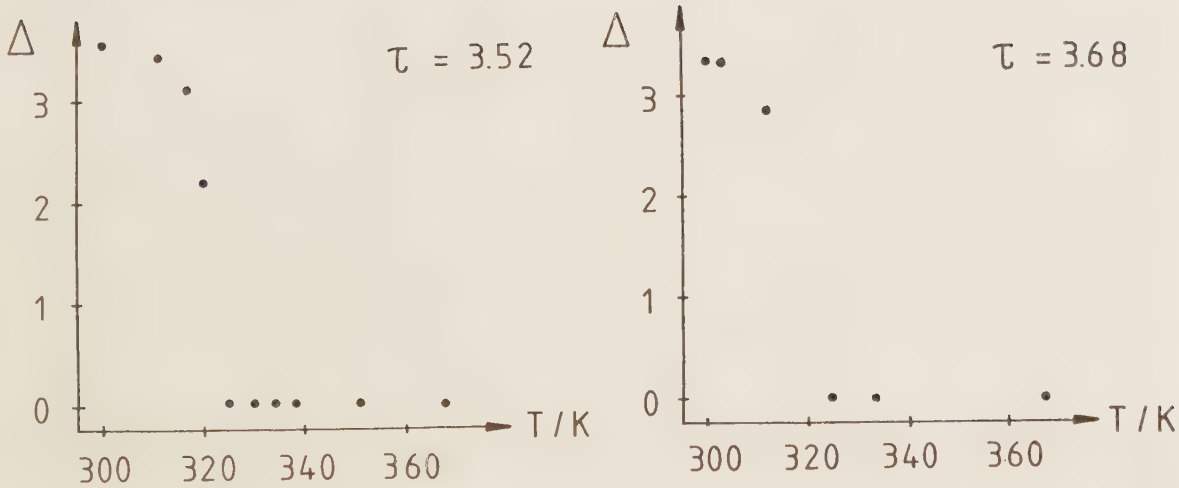


Abb.3.43 Resultate der $^{31}P\{^{1}H\}$-Hochtemperatur-NMR-spektroskopischen Messungen für die P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 bei τ = 3.52 und 3.68 ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH ; $\Delta = \delta_{P_A} - \delta_{P_B}$ [ppm]

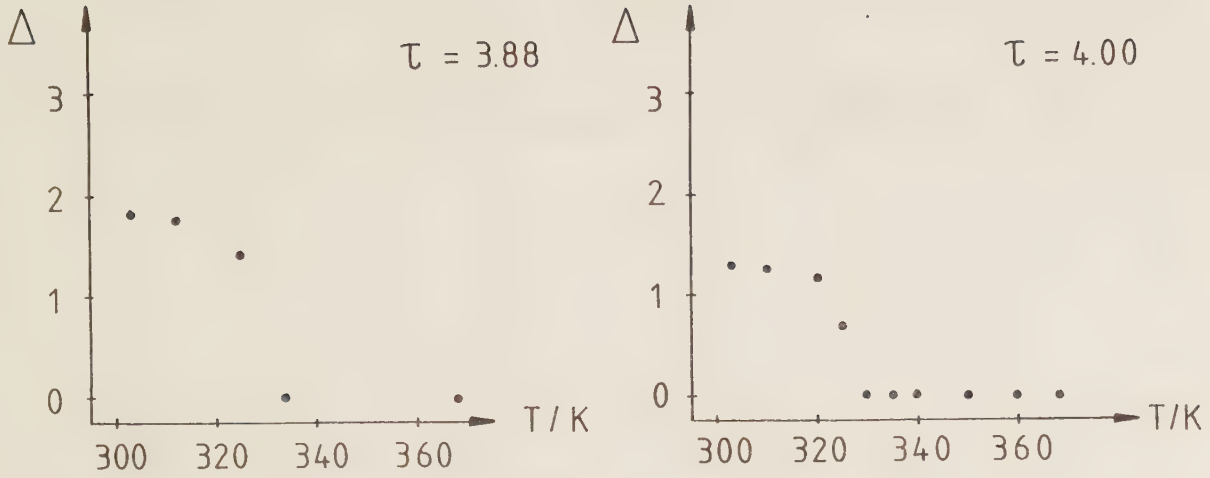


Abb.3.44 Resultate der $^{31}P\{^{1}H\}$-Hochtemperatur-NMR-spektroskopischen Messungen für die P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 bei τ = 3.88 und 4.00 ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH ; $\Delta = \delta P_A - \delta P_B$ [ppm]

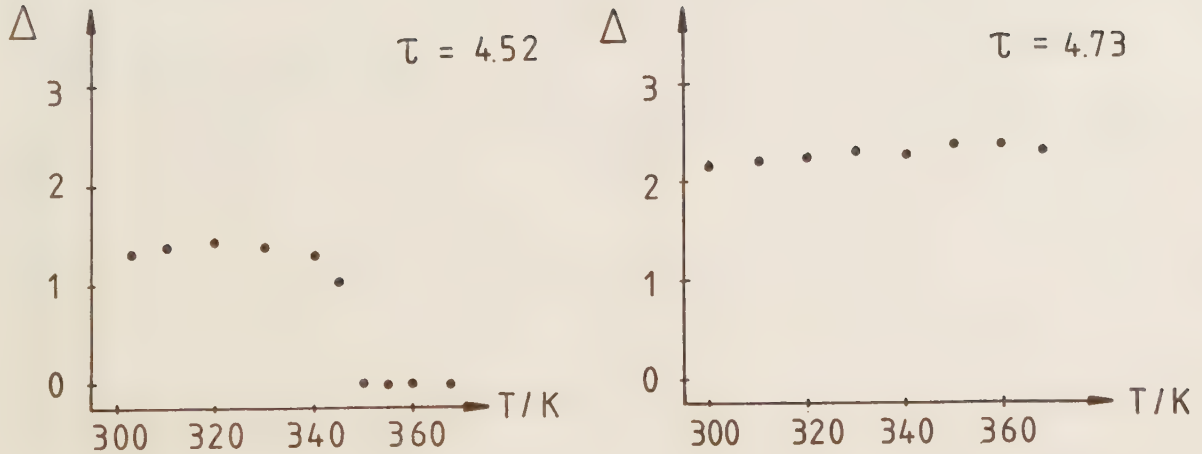


Abb.3.45 Resultate der $^{31}P\{^{1}H\}$-Hochtemperatur-NMR-spektroskopischen Messungen für die P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 bei τ = 4.52 und 4.73 ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH ; $\Delta = \delta_{P_A} - \delta_{P_B}$ [ppm]

Das beim Titrationsgrad 4.52 und 303 K vorliegende $[AB]_2$ - System koalesziert bei 350 K. Nach Abkühlen der Probe und erneuter Messung bei 303 K resultiert wieder ein $[AB]_2$ - Spektrum. Analoge Ergebnisse erhält man für den gesamten Bereich von τ gleich 3.52 bis 4.52. Die Koaleszenztemperatur nimmt dabei mit dem Titrationsgrad zu. Bei τ -Werten größer als 4.52 sind die Systeme bis 368 K stabil.
Alle experimentellen Befunde stützen das Vorliegen der postulierten Gleichgewichtsreaktion zwischen der frei rotierenden Spezies $[H_iL]^{i-4}$ und einem Kondensationsprodukt. Dieses Gleichgewicht wird mit zunehmendem Titrationsgrad auf die Seite der P-O-P-verbrückten Spezies verschoben und beim Titrationsgrad 4.73 ist das Kondensationsprodukt vollständig stabilisiert.

3.5.5. Die chemischen Verschiebungen δ_H als Funktion des Titrationsgrads

Die chemische Verschiebung δ_H des CH-Protons nimmt mit zunehmendem Titrationsgrad ab; für $\Delta\delta_H$ resultieren -0.29 ppm. δ_H der Methylprotonen nimmt bis zu einem τ -Wert von 3.29 ab. Bei τ-Werten größer als 3.29 sind die Methylprotonen, entsprechend den im $^{31}P\{^1H\}$-NMR resultierenden $[AB]_2$ - Systemen, separiert.

τ	pD*	δ_H /ppm (CH_3)		δ_H /ppm (CH)
0.00	1.03	1.75		3.17
1.00	1.43	1.73		3.13
2.00	2.89	1.67		2.99
2.29	4.63	1.65		2.97
2.52	5.33	1.63		2.96
2.81	5.71	1.61		2.95
3.00	5.85	1.60		2.95
3.29	6.35	1.58		2.94
3.52	7.90	1.52	1.58	2.92
3.68	8.04	1.49	1.58	2.90
3.88	8.53	1.50	1.59	2.91
4.00	8.67	1.49	1.58	2.90
4.52	9.57	1.48	1.54	2.90
4.73	13.37	1.48	1.53	2.88

Tab.3.25 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_H der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10

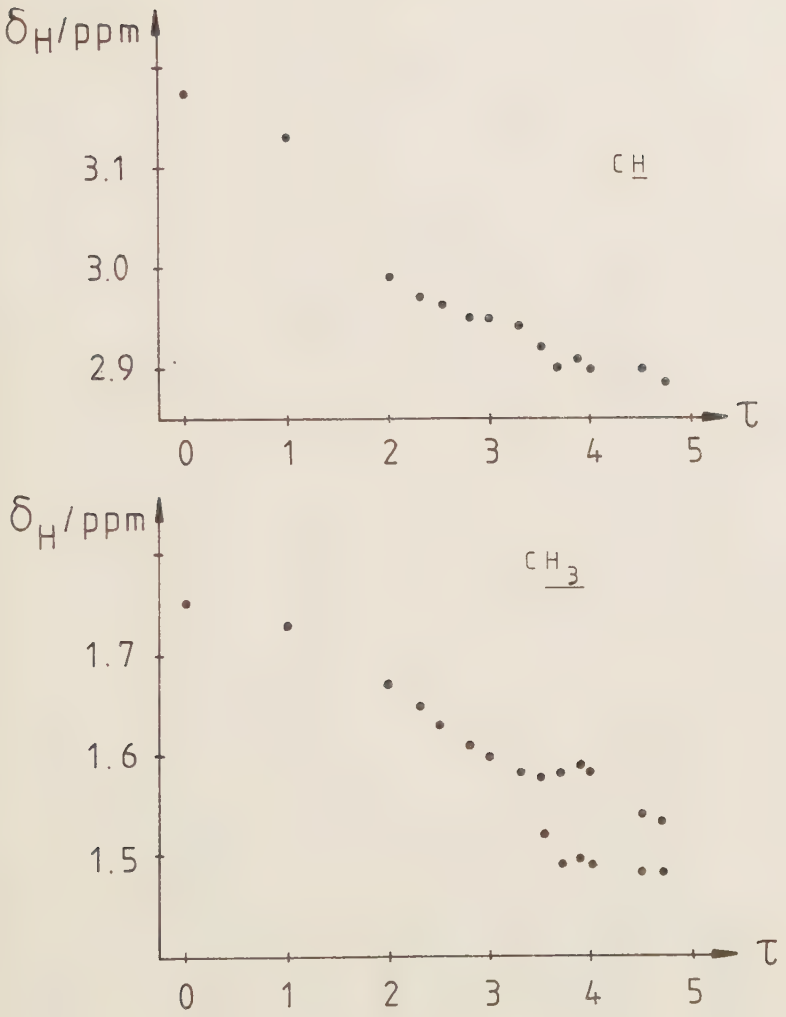


Abb.3.46 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 vom Titrationsgrad
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH

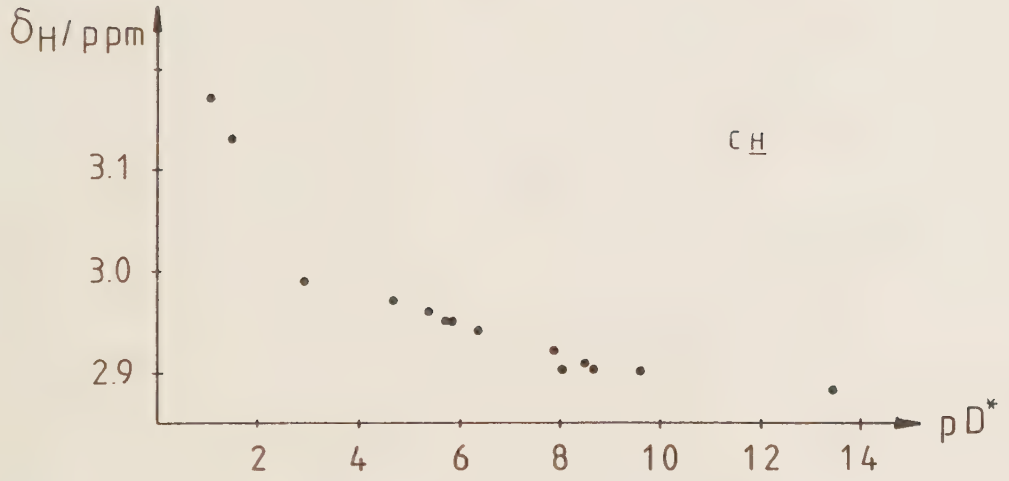


Abb.3.47 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_H (CH) der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphsophinsäure 10 vom pD*-Wert
0.25 m Lösungen in D_2O/KOH

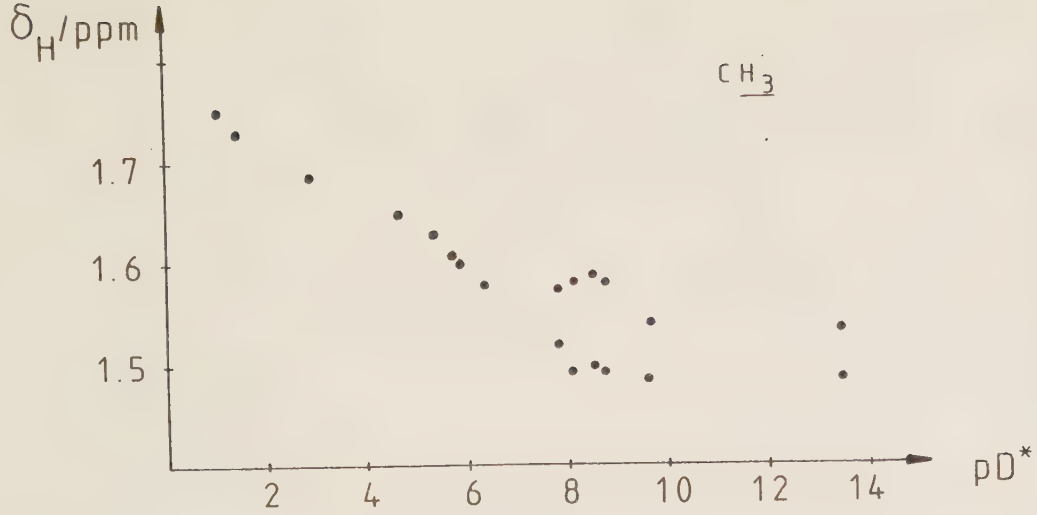


Abb.3.4 8 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_H (CH_3) der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 vom pD*-Wert ; 0.25 m Lösungen in D_2O/KOH

3.6. 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure

3.6.1. Ergebnisse der titrationsgradabhängigen $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Messungen

Die 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure H_8L' 12 ist, wie die zuvor diskutierten Systeme H_4L 10 und Na_5HL' 11 ein Derivat mit vier P-Funktionen. In dieser Struktur sind nun die zwei Reste mit geminalen Phosphoratomen durch eine CH_2 - Gruppe getrennt. Wie die vorliegenden Studien belegen, wird durch den Wechsel vom Ethan- zum Propangerüst die Titrationsgradabhängigkeit der chemischen Verschiebung auffallend stark verändert.

τ	pD*	δ_P /ppm	τ	pD*	δ_P /ppm
0.00	1.40	21.68	5.00	7.03	20.44
1.00	1.78	21.48	6.00	9.04	20.57
2.00	2.22	21.32	7.00	10.45	21.35
3.00	3.00	20.93	8.00	13.04	21.49
4.00	4.15	20.66	9.00	13.42	21.72 21.70

Tab.3.26 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_P der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12

Die chemische Verschiebung δ_P nimmt auch hier zunächst mit dem Titrationsgrad ab, erreicht ein Minimum bei $\tau=5$ und steigt wieder an bis $\tau=8$. Ab $\tau=9$ spaltet das Singulett auf zu einem Dublett.

Im Bereich von $\tau = 0$ bis $\tau = 5$ resultiert eine Verschiebung von -1.24 ppm, für $\tau = 5$ bis $\tau = 9$ 1.27 ppm.
Der $\Delta\delta_p$-Wert ist mit 0.03 ppm auffallend klein und positiv.

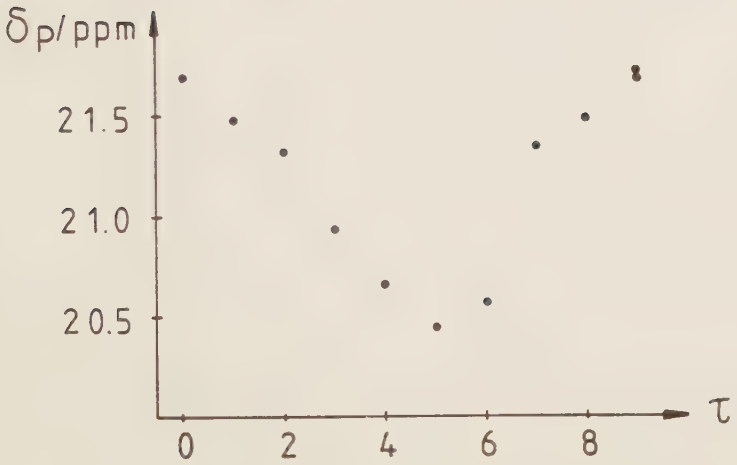


Abb.3.51 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_p der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12 vom Titrationsgrad τ; 0.1 m Lösungen in D_2O/KOH

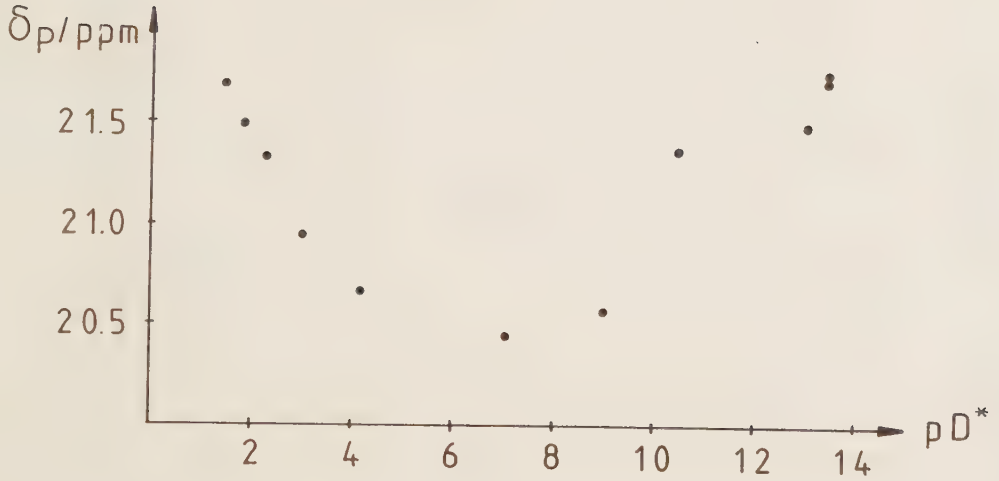


Abb.3.50 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12 vom pD*-Wert ; 0.1 m Lösungen in D_2O/KOH

3.6.2. Titrationsgradabhängige ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten

Die chemische Verschiebung δ_H der CH-Protonen nimmt, wie im Fall der Phosphinsäure H_3L 9, stärker mit dem τ-Wert ab als die der CH_2-Protonen:

$$\Delta\delta_H(CH) = -0.5 \text{ ppm} \qquad \Delta\delta_H(CH_2) = -0.2 \text{ ppm}$$

Zwischen den τ-Werten acht und neun nimmt $\delta_H(CH)$ um 0.04 ppm und $\delta_H(CH_2)$ um 0.05 ppm zu. Dieses Resultat korrespondiert mit dem Anstieg im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum.

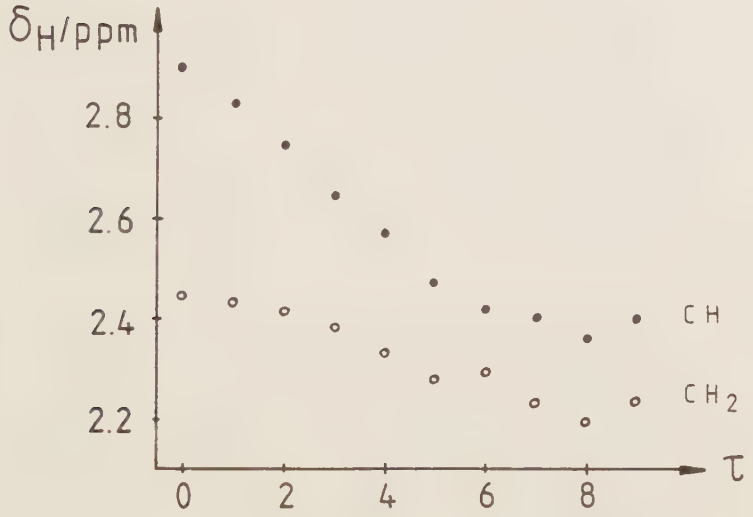


Abb.3:51 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12 vom Titrationsgrad τ ; 0.1 m Lösungen in D_2O/KOH

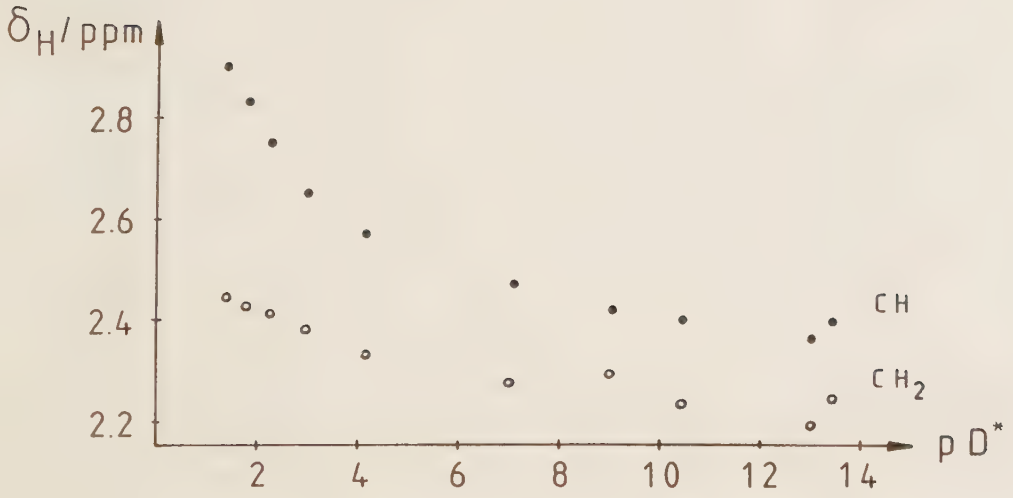


Abb.3.52 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_H der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12 vom pD*-Wert; 0.1 m Lösungen in D_2O/KOH

τ	pD*	δ_H/ppm (CH_2)	δ_H/ppm (CH)	δ_C/ppm (CH_2)	δ_C/ppm (CH)	$^1J_{PC}$/Hz
0.00	1.40	2.44	2.90	24.19	39.29	124.32
1.00	1.78	2.43	2.83	24.30	39.52	126.66
2.00	2.22	2.41	2.75	24.38	39.82	120.42
3.00	3.00	2.38	2.65	24.55	40.23	117.74
4.00	4.15	2.33	2.57	24.52	40.60	116.05
5.00	7.03	2.27	2.47	24.44	40.73	113.93
6.00	9.04	2.30	2.42	24.44	40.90	112.12
7.00	10.45	2.23	2.40	24.60	41.15	110.58
8.00	13.04	2.19	2.36	26.90	41.80	113.35
9.00	13.42	2.24	2.40	27.63	41.98	114.94

Tab.3.27 titrationsgradabhängige chemische Verschiebungen δ_H, δ_P und Kopplungskonstanten $^1J_{PC}$ der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12

Für die chemische Verschiebung δ_C der CH-Gruppen resultiert ein Anstieg mit zunehmender Deprotonierung. Die chemische Verschiebung δ_C des CH_2-Inkrements nimmt im Bereich der Titrationsgrade null und drei um 0.36 ppm zu, wird dann aber wieder um 0.11 ppm reduziert, so daß bei den τ-Werten 5 und 6 ein Minimum resultiert. Eine im Vergleich zu diesen Differenzen große Steigung um 3.19 ppm liegt zwischen den Titrationsgraden 6 und 9 vor.

Ein Minimum beim Titrationsgrad sieben weist die Funktion $^1J_{PC}(\tau)$ auf.

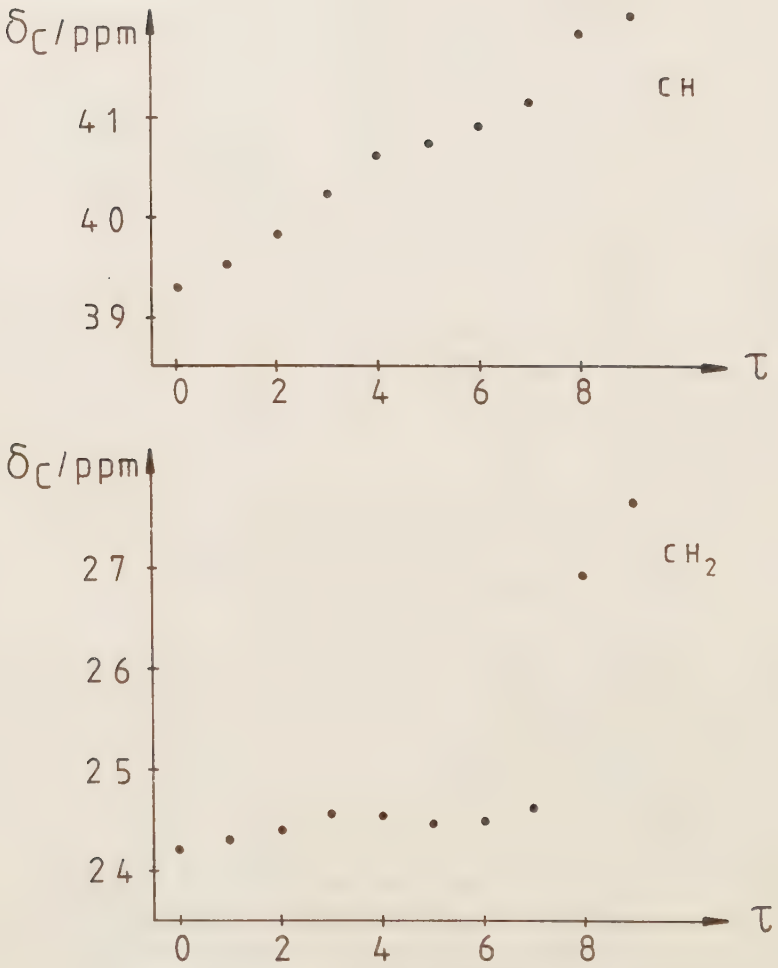


Abb.3.53 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_C der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12 vom Titrationsgrad τ; 0.1 m Lösungen in D_2O/KOH

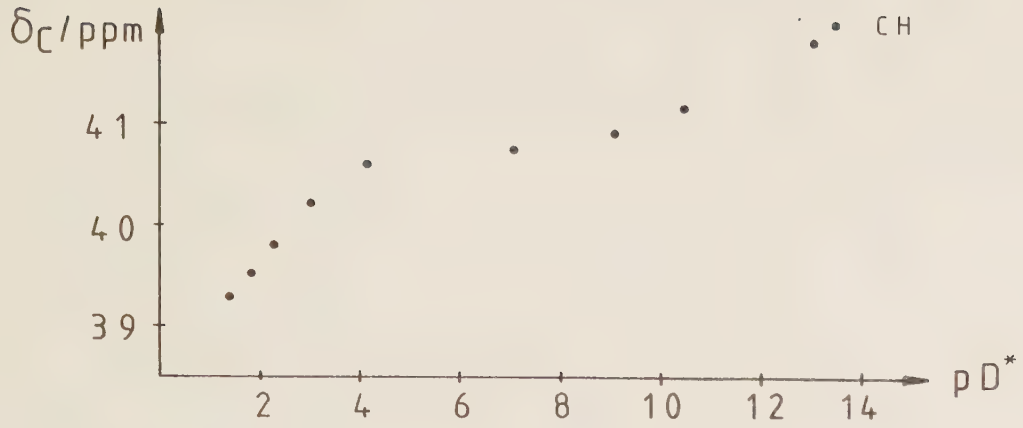


Abb.3.54 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_C (CH) der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12 vom pD*-Wert
0.1 m Lösungen in D_2O/KOH

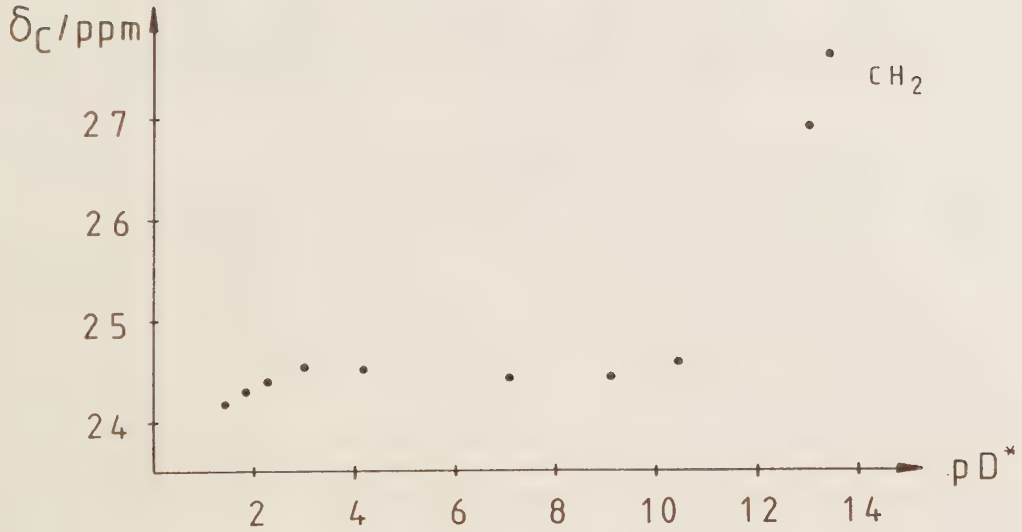


Abb.3.55 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_C (CH_2) der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12 vom pD*-Wert
0.1 m Lösungen in D_2O/KOH

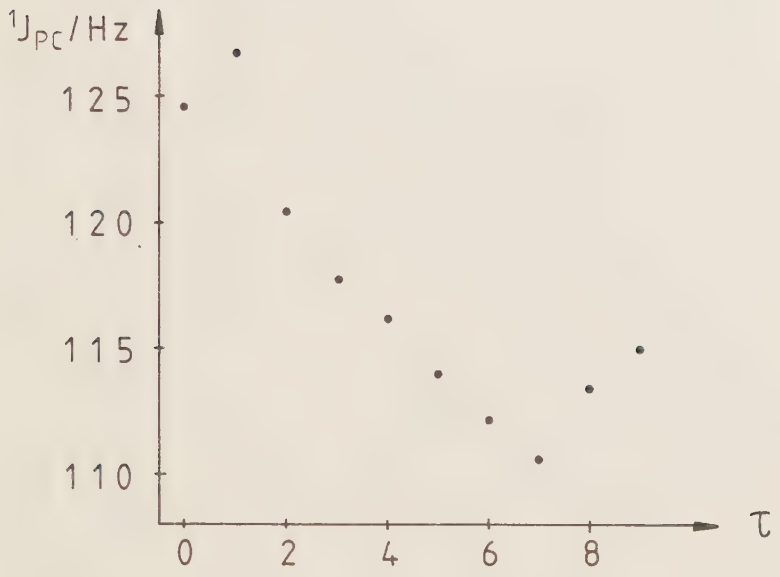


Abb.3.56 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^1J_{PC}$ der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12 vom Titrationsgrad τ
0.1 m Lösungen in D_2O/KOH

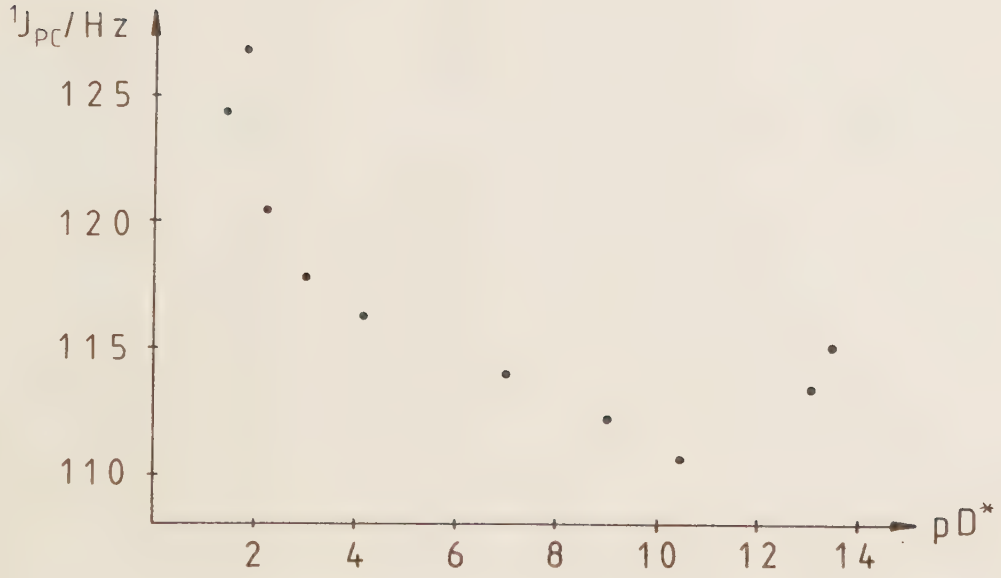


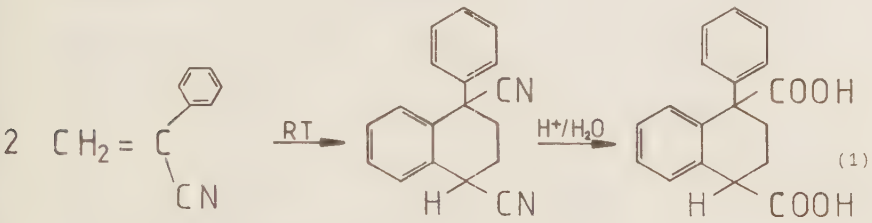
Abb.3.57 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^1J_{PC}$ der 1,1,3,3-Propantetrakisphosphonsäure 12 vom pD*-Wert

0.1 m Lösungen in D_2O/KOH

4. γ-trans- und-cis-1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure

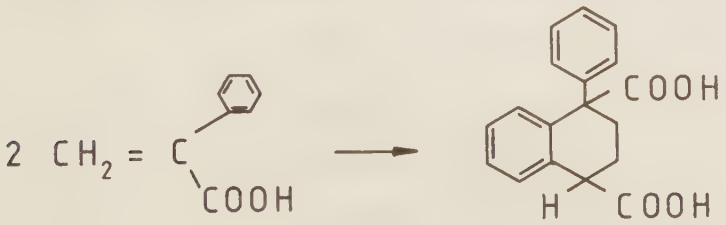
4.1. Dimerisierung der 1-Phenylethen-1-phosphonsäure

Aus früheren Arbeiten über Cyclisierungsreaktionen von Olefinen ist bekannt, daß 1-Phenylacrylnitril $CH_2=C(C_6H_5)CN$ bereits bei Raumtemperatur zu den beiden α- und β-Formen des 1-Phenyltetralin-1,4-dinitrils dimerisiert.[66,67] Anschließende Hydrolyse des Dinitrils liefert dann entsprechende diastereomere Dicarbonsäuren, die α- und β-Isatropasäuren.[68-70]



(1)

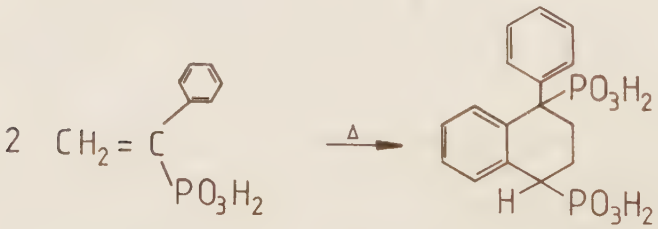
Die oben erwähnten Isatropasäuren sind auch auf direktem Wege zugänglich. Erhitzt man nämlich Atropasäure $CH_2=C(C_6H_5)COOH$ in Substanz auf 140°C oder in wäßrigen Lösungen auf Rückflußtemperaturen, so bilden sich die gesuchten α- und β-Diastereomeren.



(2)

Offensichtlich ist die α-Form (Schmp.237-237.5 °C) beständiger als die β-Form (Schmp. 206 °C), denn beim Erhitzen auf 220-225 °C tritt eine vollständige Umwandlung der β- in die α-Isatropasäure ein.[68 70]

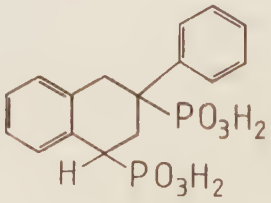
Bei vergleichenden Studien über Bildungsweisen und Eigenschaften von Polycarbon- und Polyphosphonsäuren fand W.Pieper[6] eine zu Gleichung 2 analoge Reaktion, die sich potentiell zur Synthese neuer Bisphosphonsäurederivate anwenden läßt. Erhitzt man nämlich 1-Phenylethen-1-Phosphonsäure $CH_2=C(C_6H_5)PO_3H_2$ 13 auf Temperaturen im Bereich von 140 °C bis 200 °C, so bilden sich auch hier lediglich zwei diastereomere Formen der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14α und 14 β.[6]



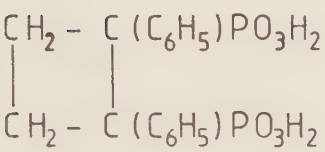
(3)

13 14

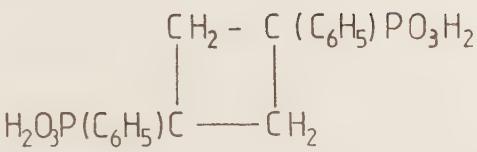
Die konstitutionsisomeren 3-Phenyltetralin-1,3-diphosphonsäuren 15,



sowie Cyclobutanderivate 16 und 17,



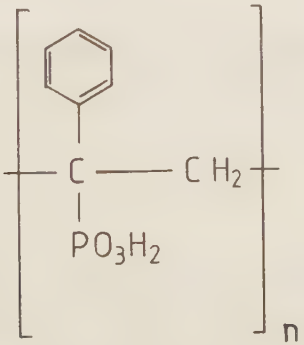
16



17

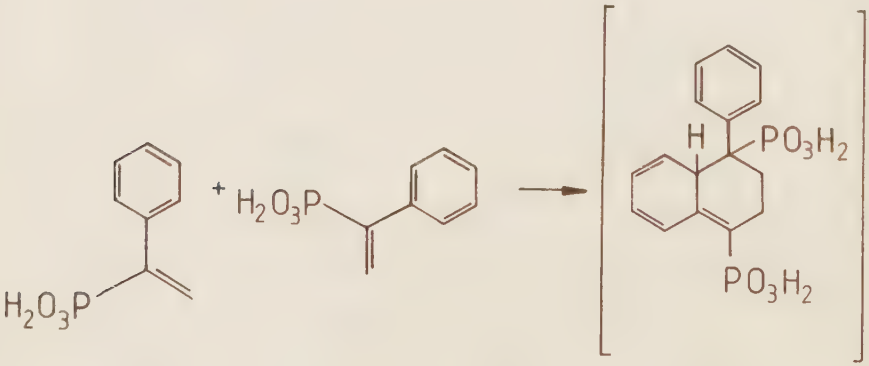
lassen sich nicht im Reaktionsgemisch nachweisen. Das zu 16 analoge 1,2-Dicyancyclobutan wird beim Erhitzen von Acrylnitril CH_2=CHCN als Hauptprodukt erhalten,[71] aus welchem durch geeignete Hydolyseverfahren die korrespondierenden Cyclobutan-1,2-dicarbonsäuren zugänglich sind.[72]

Die thermische Dimerisierung von 13 führt aber ausschließlich zu 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäuren. Es liegen auch keine polymeren Phosphonsäurespezies 18 vor, wie sie für die radikalisch initiierte Polymerisation von 13 beschrieben wurde.[73]



18

Die Anwesenheit eines Radikalbildners wie Dicumolperoxid bei der Umsetzung beeinflußt weder die Zusammensetzung noch die Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte.
Erhitzt man 13 nicht in Substanz, sondern in einem hochsiedenden Lösungsmittel, so tritt weder die hier interessierende Dimerisierung noch eine Polymerisation auf. Erhitzt man dahingegen 13 in wäßriger Lösung 72h auf Rückflußtemperatur, so bilden sich, in Analogie zum Atropa/Isatropasäurepaar, zwar die oben erwähnten Dimerisierungsprodukte 14α und 14 β , aber nur mit 7% Prozent Ausbeute.
Diese Beobachtungen weisen auf einen DIELS-ALDER-Reaktionsmechanismus bei der Dimerisierung von 13 hin, so wie er auch für die Dimerisierung des 1-Phenylacrylnitrils vorgeschlagen wurde.[74]



19

Eine 1,3-sigmatrope Protonenwanderung liefert aus der postulierten Zwischenstufe 19 zwei diastereomere 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäuren 14α und 14β.

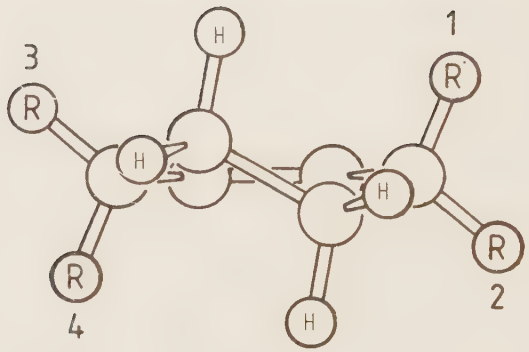
Wie in einem nachfolgenden Abschnitt gezeigt werden kann, handelt es sich um trans- und cis-Formen der Titelverbindung. Die Bildung der trans-Diphosphonsäure 14 α ist offensichtlich bevorzugt, denn man findet im Reaktiongemisch ein Isomerenverhältnis 14 α : 14 β = 2:1.

Die beiden Diastereomeren lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser bzw. Methanol trennen. Beim erneuten Erhitzen der Reinformen auf 190 °C tritt eine Retro-DIELS-ALDER-Reaktion auf. Aus der cis-Diphosphonsäure 14 β bilden sich innerhalb von 2h 15% (15h/17%) der 1-Phenylethen-1-phosphonsäure 13 zurück. Darüberhinaus entstehen in einem Reorganisationsgleichgewicht auch geringere Mengen der trans-Diphosphonsäure 14 α, wie durch NMR-Studien gezeigt werden kann. Das stabilere 14α unterliegt bei 190 °C kaum der Retro-DIELS-ALDER-Reaktion, denn nach 8 stündigem Erhitzen lassen sich erst 3% der Ausgangskomponente 13 im Reaktionsgemisch nachweisen.

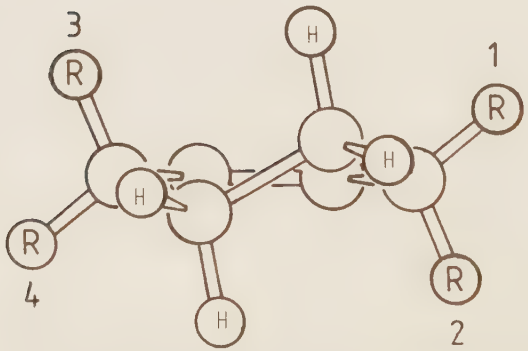
4.2. Molekülstrukturanalysen durch NMR-spektroskopische Untersuchungen mit ein- und zweidimensionalen Techniken der Kerne ^{31}P, ^{13}C und ^{1}H

4.2.1. Strukturisomerie der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäuren

Wie in den nachfolgenden Kapiteln detailliert besprochen, stützen sich Strukturzuweisungen für die neu dargestellten Diphosphonsäuren auf kernresonanzspektroskopische Untersuchungen stark alkalischer Lösungen von 14 α und 14β, damit auf eine Identifikation ihrer vierbasischen Anionen 20α und 20 β



I



II

	20a	20b	20c	20d
R^1	C_6H_5	C_6H_5	PO_3^{2-}	PO_3^{2-}
R^2	PO_3^{2-}	PO_3^{2-}	C_6H_5	C_6H_5
R^3	PO_3^{2-}	H	PO_3^{2-}	H
R^4	H	PO_3^{2-}	H	PO_3^{2-}

Abb.4.1 Stereoisomere 20a, 20b, 20c und 20d in jeweils zwei enantiomeren Formen I und II

Für die starren Tetralinskelette der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanionen 20α und 20β können vier Stereo - isomere 20a, 20b, 20c und 20d in jeweils zwei enantiomeren Formen I und II abgeleitet werden (Abb.4.1).
Die Paare 20aI/20dII, 20bI/20cII, 20cI/20bII und 20dI/20aII sind jeweils spiegelbildlich gleich, sodaß sich bei NMR-Messungen im isotropen Milieu lediglich vier Individuen unterscheiden lassen. Im Folgenden wird daher auf eine Kennzeichnung durch die Indizes I und II verzichtet.

4.2.2. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR

Löst man trans-1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14α in CD_3OD, stellt durch Zugabe einer 0.1 molaren Lösung von KOH in CD_3OD diskrete Werte des Titrationsgrades τ und die Gesamtkonzentration auf 0.2 m ein, so erhält man Systeme mit abgestufter Lage des Säure-Base-Protolysegleichgewichtes. Protonen- bzw. Deuteronentransferprozesse in diesen Systemen geben Anlaß zu dynamischen NMR-Spektren.
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren solcher Lösungen weisen, wie in Tabelle 4.1 gezeigt, im beobachteten Bereich von τ = 0 - 5 stets zwei verschiedene Phosphoratome durch ein AB-System aus.
Analoge AB-Systeme findet man auch für die Titrationsserie der cis-1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14β, doch sind hier aufgrund der schlechteren Löslichkeit in CD_3OD erst Titrationsstufen ab und oberhalb von τ = 2 NMR-spektroskopisch zugänglich.

Diese Befunde schließen unmittelbar die Strukturen 16, 17 und 18 für die Reaktionsprodukte 14α und 14β aus, da sich 16 und 17 durch äquivalente Phosphoratome, 18 durch ein Polymerenspektrum auszeichnen sollten.

Wie in einem nachfolgenden Abschnitt bewiesen wird, kann das Tieffeldsignal in 14 dem Phosphor am quartären Kohlenstoff $-C(C_6H_5)P$ zugeordnet werden. Das Hochfeldsignal entspricht der -CHP-Einheit.

τ	pH*(a)	δ_{P_X} /ppm	δ_{P_Y} /ppm	Δ /ppm	$^5J_{PP}$ /Hz
1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14α					
0.2 molare Lösungen 16-24h alt (b)					
0.0	1.70	30.47	29.98	0.49	4.50
0.5	4.05	30.04	29.62	0.42	4.15
1.0	4.48	28.85	28.31	0.54	3.51
2.0	6.06	27.18	26.63	0.55	3.41
2.5	9.96	26.26	25.93	0.33	2.26
3.0	10.75	25.93	25.35	0.58	1.82
3.5	11.23	25.39	25.02	0.37	1.32
4.0	11.56	25.58	24.60	0.98	1.12
5.0	14.14	25.46	24.37	1.12	n.a.
0.2 molare Lösungen 8 Wochen alt (b)					
2.0	6.06	26.28	26.11	0.17	2.45
2.5	9.96	26.25	25.92	0.33	2.26
3.0	10.75	25.98	25.40	0.58	1.83

τ	pH*(a)	δ_{P_X}/ppm	δ_{P_Y}/ppm	Δ /ppm	$^5J_{PP}$/Hz
3.5	11.23	25.80	25.01	0.79	1.50
4.0	11.56	25.70	24.79	0.91	1.27
5.0	14.14	25.49	24.37	1.12	0.88

1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14β

0.2 molare Lösungen 16-24h alt (b)					
3.0		26.56	23.70	2.86	2.13
4.0		26.41	24.45	1.96	2.33
5.0		26.44	25.07	1.37	2.46
0.1 molare Lösungen 4h bei 50°C temperiert (b)					
2.0	6.32	27.10	25.30	1.80	2.52
3.0	10.06	26.38	23.23	3.15	1.98
4.0	11.99	26.27	24.28	1.99	2.25
5.0	14.10	26.28	24.92	1.36	2.46

Tab.4.2 Titrationsgradabhängige $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäuren 14α und 14β 0.2 bzw. 0.1 molare Lösungen in CD_3OD/KOH
(a) pH* = formale Anzeigewerte (AZW) des pH-Meters bei Verwendung einer kombinierten Glaselektrode
(b) in CD_3OH stellt sich das beobachtete NMR-Gleichgewicht auffallend langsam ein. Die gealterten Lösungen weisen stationäre Werte auf.
(Genauigkeit: +/- 0.06 Hz)

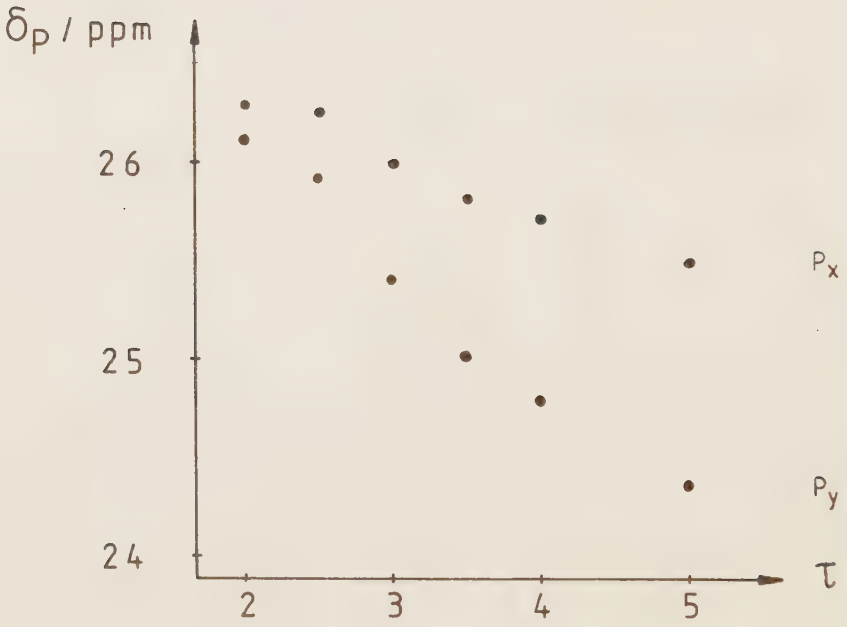


Abb.4.2 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14a vom Titrationsgrad τ
0.2 m Lösungen in CD_3OD/KOH, 8 Wochen alt

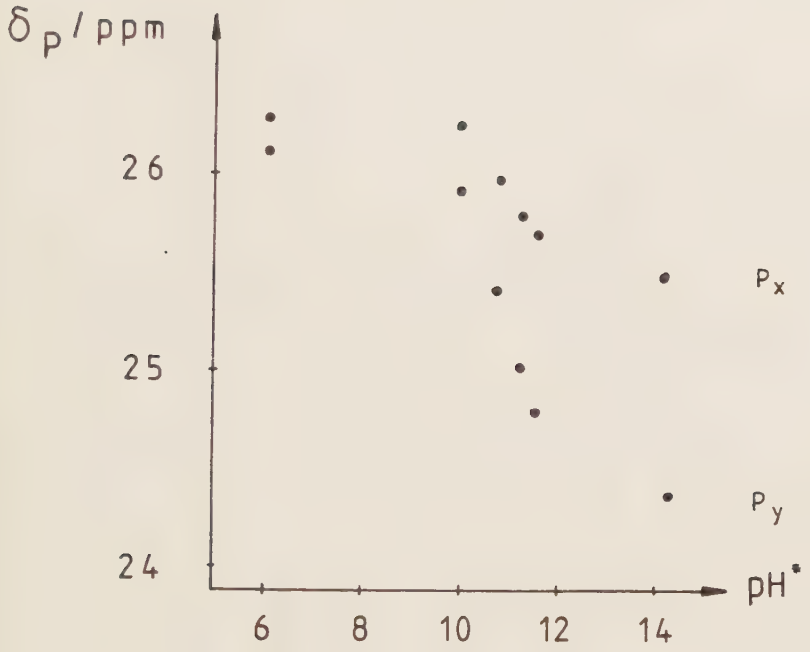


Abb.4.3 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14 α vom pH*-Wert (*)
0.2 m Lösungen in CD_3OD/KOH, 8 Wochen alt
(*) pH* = formaler Anzeigewert des pH-Meters bei Verwendung einer kombinierten Glaselektrode

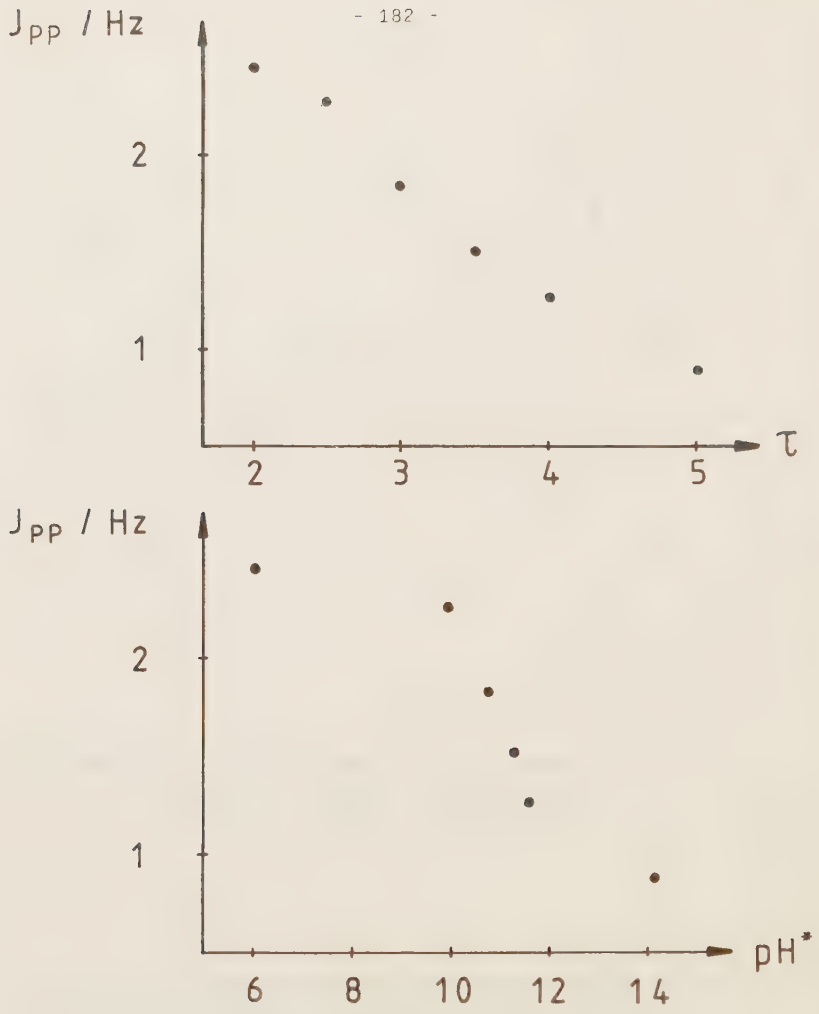


Abb.4.4 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^5J_{PP}$ der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14 α vom Titrationsgrad τ und pH*-Wert(*)
0.2 m Lösungen in CD_3OD/KOH, 8 Wochen alt
(*) pH* = formaler Anzeigewert des pH-Meters bei Verwendung einer kombinierten Glaselektrode

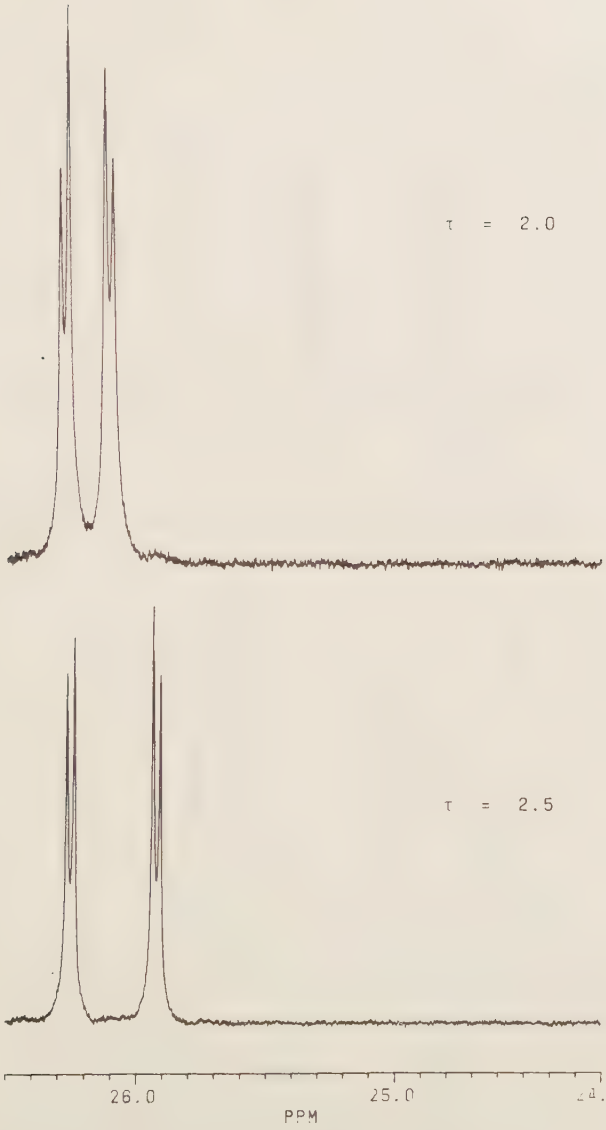


Abb. 4.5 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14 α - 0.2 molare Lösungen in CD_3OD/KOH , 8 Wochen alt

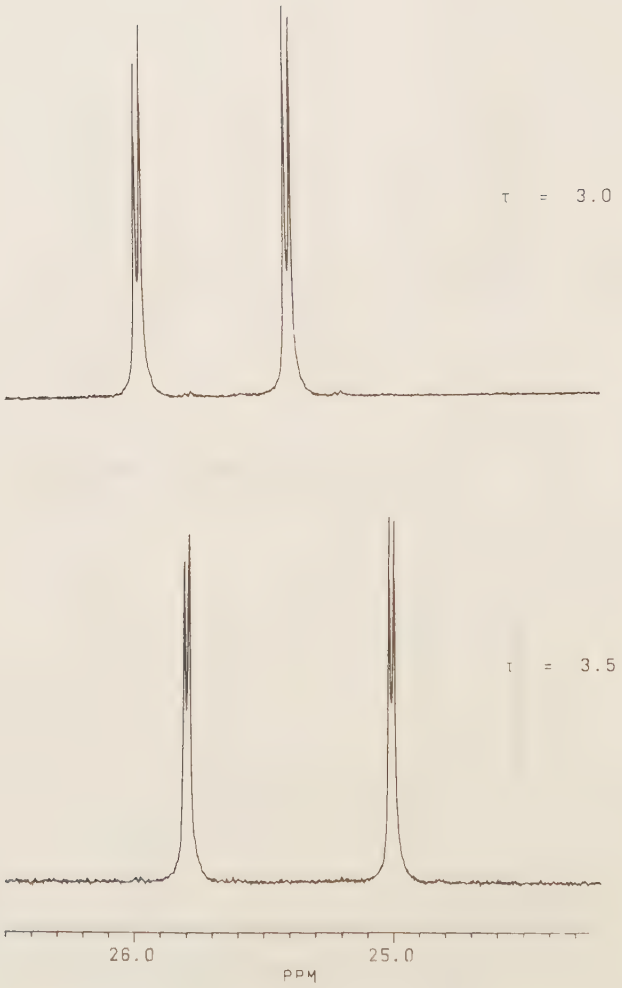


Abb.4.6 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14 α - 0.2 molare Lösungen in CD_3OD/KOH, 8 Wochen alt

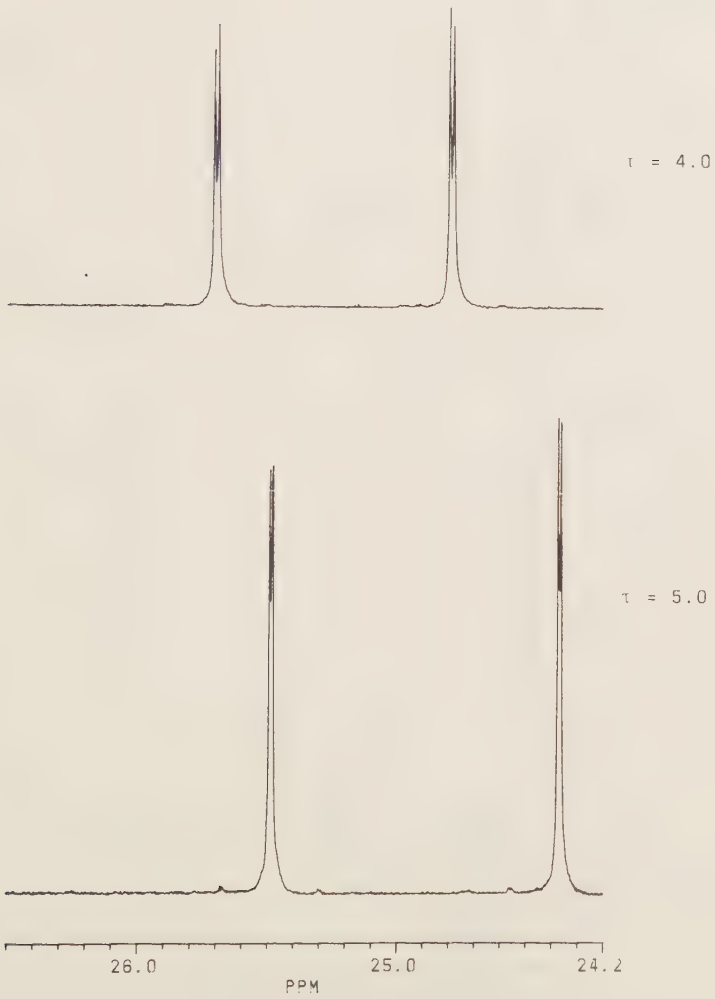


Abb.4.7 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14α - 0.2 molare Lösungen in CD_3OD/KOH , 8 Wochen alt

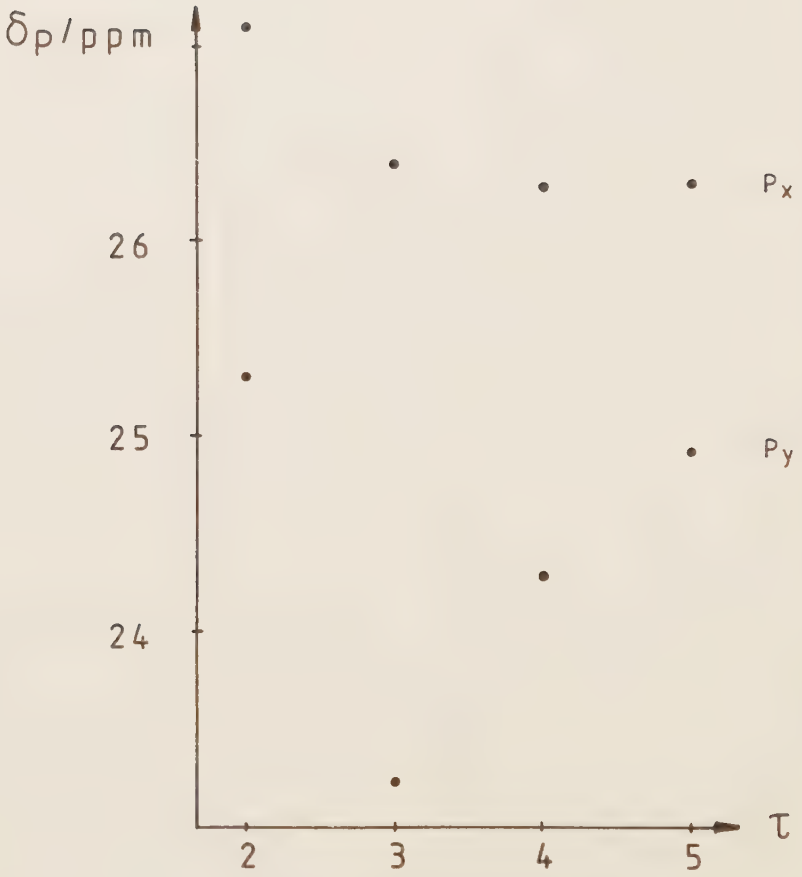


Abb.4.8 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14ß vom Titrationsgrad τ
0.1 m Lösungen in CD_3OD/KOH, 4h bei 50 °C temperiert

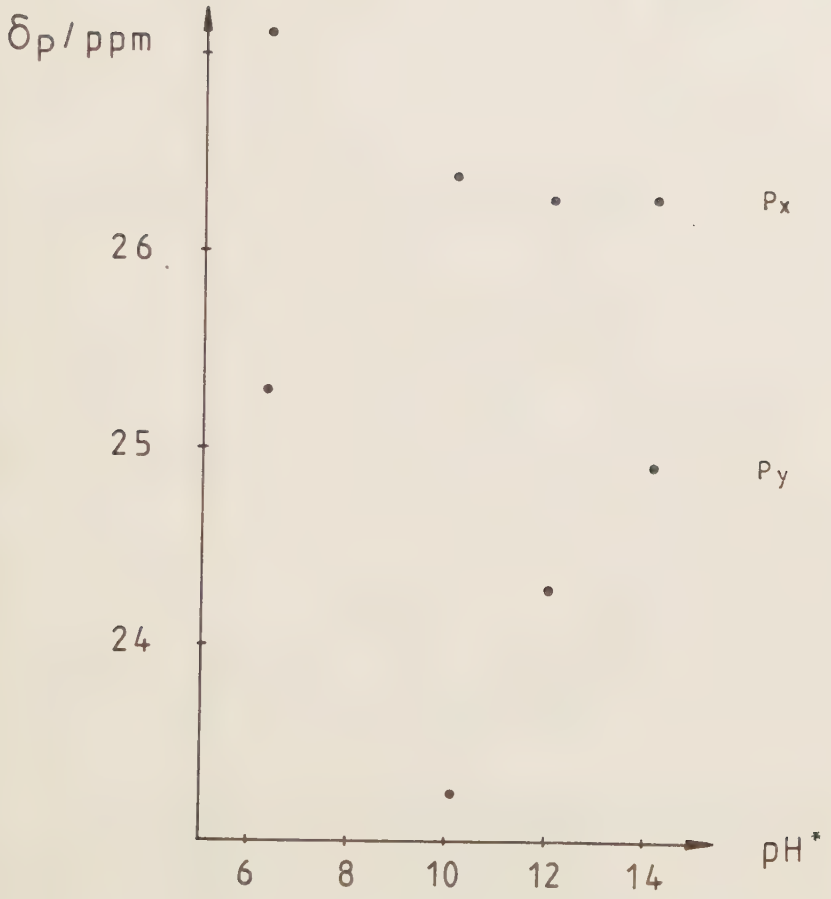


Abb.4.9 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ_P der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14 β vom pH*-Wert (*)
0.1 m Löungen in CD_3OD/KOH, 4h bei 50 °C temperiert
(*) pH* = formaler Anzeigewert des pH-Meters bei Verwendung einer kombinierten Glaselektrode

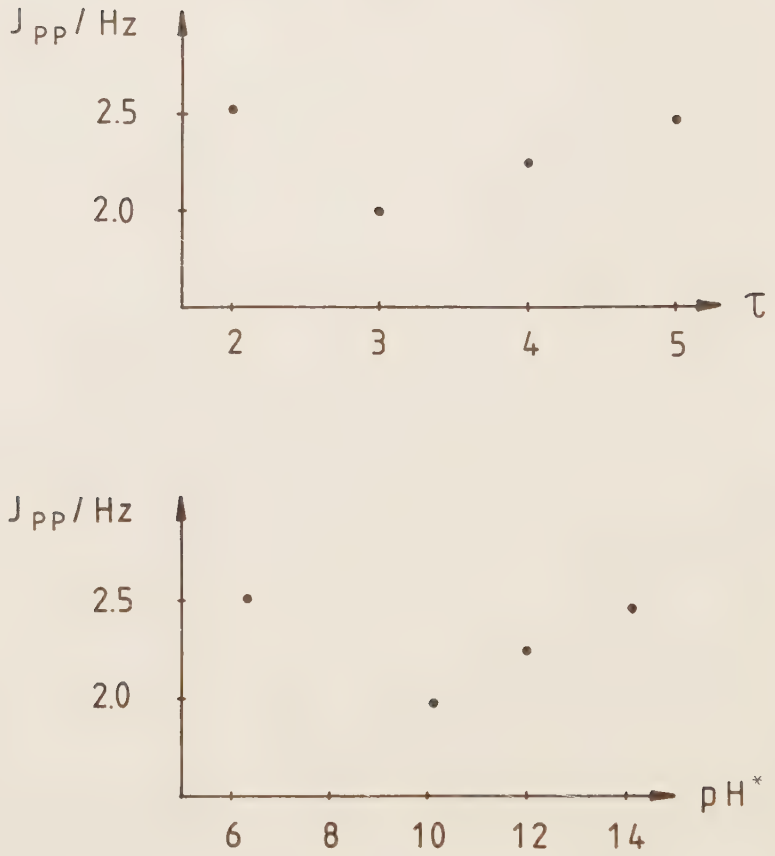


Abb.4.10 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^5J_{PP}$ der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14 ß vom Titrationsgrad τ und pH*-Wert (*)
0.1 m Lösungen in CD_3OD/KOH, 4h bei 50 °C temperiert
(*) pH* = formaler Anzeigewert des pH-Meters bei Verwendung einer kombinierten Glaselektrode

Abb.4.11 81.015 MHz $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure 14ß, 0.1 m Lösungen in CD_3OD/KOH, 4h bei 50 °C temperiert

Tabelle 4.1 zeigt, daß sowohl die chemische Verschiebung δ_P als auch die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante mit zunehmender Deprotonierung der Diphosphonsäuren abnehmen. Die Abbildungen 4.2 bis 4.4 und 4.8 bis 4.10 stellen übersichtlich δ_P und $^5J_{PP}$ von 14α und 14β als Funktion des Titrationsgrades und pH* dar.

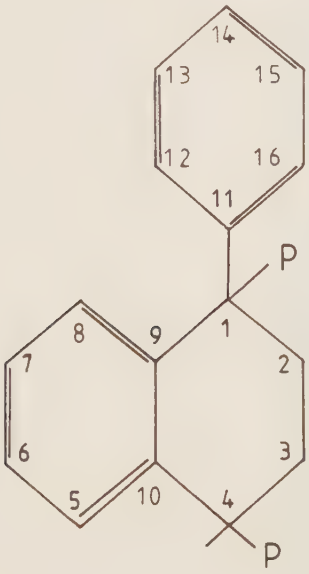
4 2 3. $^{13}C\{^1H\}$-NMR

Daß es sich bei den Produkten 14α und 14β tatsächlich um 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäuren, nicht aber um die strukturisomeren 3-Phenyl-1,4-diphosphonsäurestrukturen 15 handelt, kann durch Inspektion der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten im protonenentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum entschieden werden

Löst man 14α bzw. 14β in D_2O/KOH, stellt den Titrationsgrad auf 5 und die Gesamtkonzentration auf 0.2m ein, so zeigen 50.323 MHz $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren dieser Lösungen wohlseparierte Resonanzen für drei charakteristische Molekülfragmente auf, nämlich

1. die aliphatischen C-Atome des Cyclohexenteilsystems,
   δ_C = 23.31 - 54.25 ppm
2. die C-Atome eines 1,2-bis-substituierten Aromaten des Tetralingerüstes,
   δ_C = 127.33 - 143.98 ppm
3. die C-Atome eines mono-substituierten Phenylringsystems
   δ_C = 126.60 - 151.65 ppm

Mit der in Schema 4.1 eingeführten Numerierung werden die $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Parameter von 14α und 14β in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die getroffenen Zuordnungen wurden durch ein automatisches Interpretationssystem überprüft.[75]



Schema 4.1

Die Phosphor-verknüpften Kohlenstoffatome C-1 und C-4 lassen sich direkt durch die signifikante Größe $^{1}J_{PC}$ im Bereich von 123.7-129.5 Hz erkennen. Geminale Kopplungen $^{2}J_{PC}$ für C-2 und C-3 werden nicht aufgelöst. Die vicinalen Kopplungen $^{3}J_{PC}$ für C-2 und C-3 sind jedoch strukturspezifisch.

C-i	δ_{C-i} /ppm			$^{n}J_{PC}$/Hz				
	20α	20β	n	20α	20β	n	20α	20β
C- 1	54.25	53.95	1	124.76	125.93	4	1.36	1.21
C- 2	37.80	33.98	3	12.24	n.a.	2	n.a.	n.a
C- 3	24.69	23.31	3	9.11	5.38	2	n.a.	n.a.
C- 4	43.57	42.19	1	129.50	123.70	4	n.a.	5.46
C- 5	132.37	133.74	3	5.34	3.61	4	n.a.	n.a.
C- 6	127.40	127.33	4	1.67	n.a.	5	n.a.	n.a.
C- 7	127.43	127.54	4	1.94	n.a.	5	n.a.	n.a.
C- 8	135.33	134.91	3	4.59	3.42	4	n.a.	n.a.
C- 9	143.63	143.98	3	7.45	6.99	2	3.93	3.27
C-10	141.24	140.63	3	6.41	6.79	2	4.58	5.50
C-11	151.65	150.98	2	3.72	4.09	5	n.a.	1.80
C-12	132.27	131.63	3	5.21	3.94	6	n.a.	n.a.
C-13	130.03	129.98	4	1.37	n.a.	7	n.a.	n.a.
C-14	126.60	126.67	5	n.a.	n.a.	8	n.a.	n.a.
C-15	130.03	129.98	4	1.37	n.a.	7	n.a.	n.a.
C-16	132.27	131.63	3	5.21	3.94	6	n.a.	n.a.

Tab.4.3 $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Daten der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanionen 20α und 20β

0.2 molare Lösungen von 14α und 14β in D_2O/KOH vom Titrationsgrad 5

Nichtaufgelöste Kopplungen sind durch n.a. gekennzeichnet.

Genauigkeitsangaben:

+/- 0.170 Hz (20α), +/- 0.159 Hz (20β)

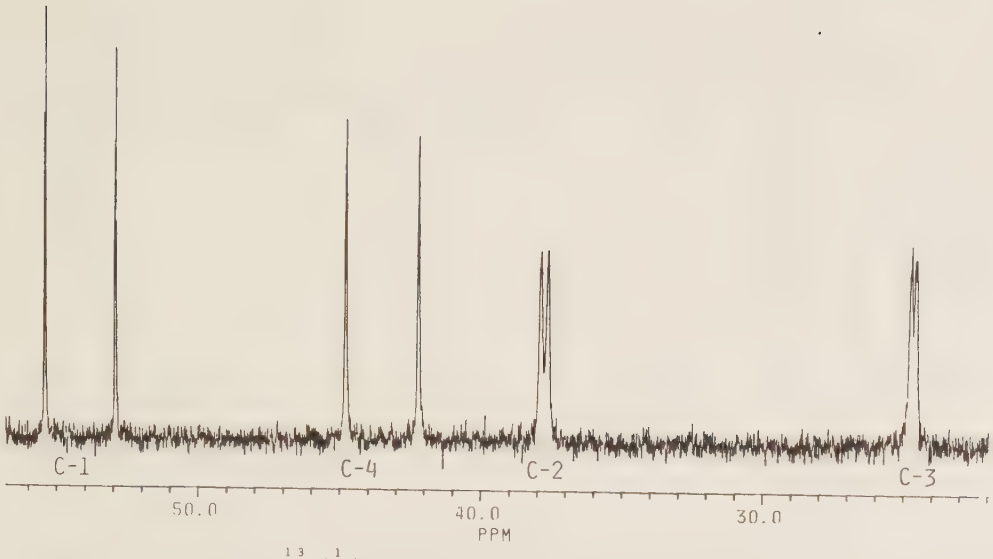


Abb.4.12 50.323 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure-anions 20α (aliphatischer Teil) , 0.2 m Lösung von 14α in D_2O/KOH bei τ - 5

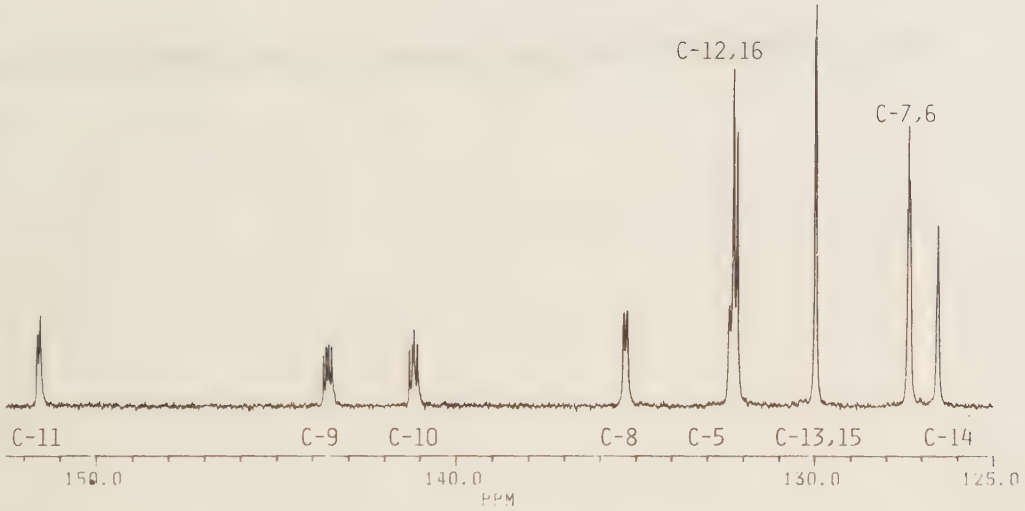


Abb.4.13 50.323 MHz $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsaure-anions 20α (aromatischer Teil) , 0.2 m Lösung von 14α in D_2O/KOH bei τ = 5

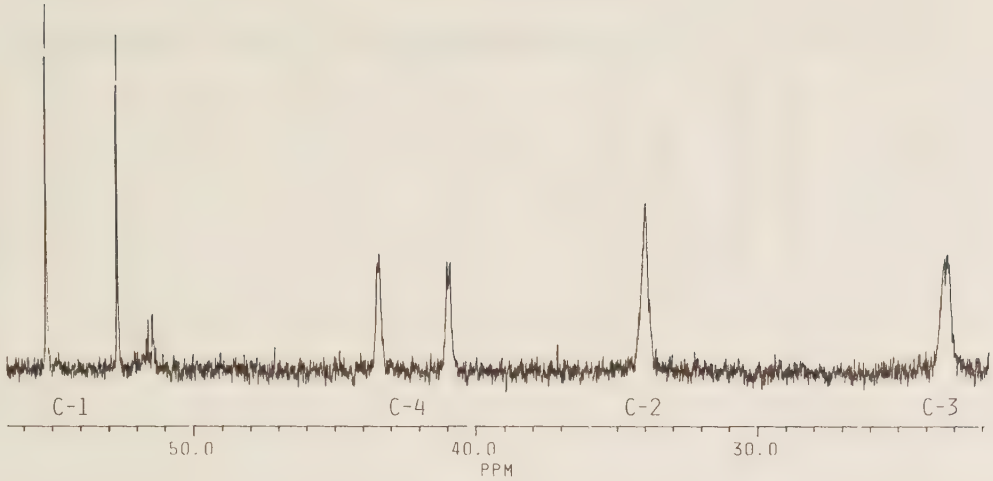


Abb.4.14 50.323 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$- NMR-Spektrum des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure-anions 20 β (aliphatischer Teil), 0.2 m Lösung von 14β in D_2O/KOH bei τ = 5

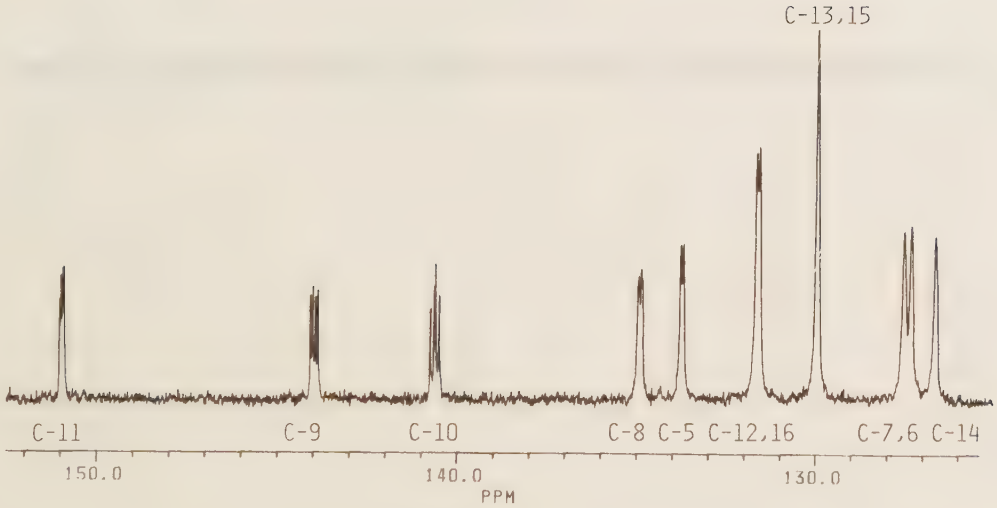


Abb.4.15 50.323 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsaure-anions 20ß(aromatischer Teil) , 0.2 m Lösung von 14ß in D_2O/KOH bei τ = 5

Gestützt auf Befunde an 2-Norbornylphosphonsäuredimethylester und verwandten Verbindungen[76] kann eine Abhängigkeit der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten vom Diederwinkel formuliert werden:

$$^{3}J_{PC}(\varphi) = 17.3\cos(\varphi) - 4.7\cos(\varphi) - 0.9$$

Eine Kopplung von 12.2 Hz für $^{3}J_{PC-2}$ in 20α ($\varphi \cong 138°$) deutet demzufolge auf eine trans-Beziehung hin. Die nichtaufgelöste Kopplung $^{3}J_{PC-2}$ in 20β ist dahingegen konsistent mit einer gauche Anordnung. Die $^{3}J_{PC}$-Werte für C-3 mit 9.1 Hz bzw. 5.4 Hz in 20α bzw. 20β liegen zwar niedriger, deuten aber ebenfalls auf trans-Konformationen hin. Diese Befunde lassen vermuten, daß den Anionen 20α bzw. 20β die Molekülstrukturen 20a und 20b zugeordnet sein könnten. Ein interessanter γ-Effekt der chemischen Verschiebung δ_C läßt sich für C-2 beobachten: steht C-2 trans zum vicinalen Phosphor, so beträgt δ_C 37.80 ppm (20α), im Falle der gauche-Konformation aber nur 33.98 ppm (20β).

4.2.4. ^{1}H- und $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR

Die Strukturanalyse der Reaktionsprodukte 14α und 14β läßt sich durch vollständige Interpretation der ^{1}H-NMR-Parameter abschließen. Hierbei genügt es, die Wasserstoff- und Phosphoratome in der Struktureinheit -CHP-CH_2-CH_2-CP- zu berücksichtigen, die Anlaß zu ABCDEXY-Spinsystemen geben. ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktionsprodukte 14α und 14β reagieren besonders sensitiv auf Solvenstyp und Zugabe von Basen. Die resultierenden dynamischen Spinsysteme werden maß-

geblich durch die Lage des Protolysegleichgewichtes beeinflußt. Mit steigendem Titrationsgrad nimmt die charakteristische Halbwertsbreite der ^{1}H-Resonanzen ab, die individuellen Resonanzbereiche separieren, sodaß der second-order-Charakter der resultierenden ABCDEXY-Spinspektren deutlich geringer wird. Für praktische Messungen bewährt es sich, 0.2 molare Lösungen der Reaktionsprodukte vom Titrationsgrad 5 mit KOH/CD_3OD oder für eine bessere spektrale Auflösung in KOH/D_2O einzustellen. In diesen Medien dürfte das Dissoziationsgleichgewicht der vierbasischen Säuren überwiegend auf der Seite ihrer vierfach-negativ geladenen Diphosphonatanionen liegen.

Die hier anschließende stereochemische Analyse stützt sich im Wesentlichen auf vicinale Trans- und geminale PH- und HH-Kopplungskonstanten, die sich durch auffallend große Absolutwerte auszeichnen. Tabelle 4.4 stellt Zusammenhänge der Molekülgeometrie in 20a-20d und den spezifischen vicinalen sowie long-range-Kopplungskonstanten dar.

Vicinale Kopplungskonstanten $^3J_{HH}$ und $^3J_{PH}$ sind Funktionen des Diederwinkels und folgen z B. Ansätzen des allgemeinen Typs

$$^3J_{XY}(\varphi) = A\cos(\varphi)[\cos(\varphi) + B]$$

Die Konstanten A sind positiv für H-H- und P-H-Kopplungen. In B unterscheiden sich die beiden Kopplungstypen aber auffällig, denn B ist positiv für HH-, aber negativ für PH-Kopplungen in allen von uns bisher untersuchten Phosphonsäurederivaten, z.B. CH_2X-CHYP* (X;Y=H, Halogen, CH_3, C_2H_5 P*=P(O)Z; Z=OH, OAlkyl, Halogen). [19,20;77-79]

Stereospezifische Kopplungskonstanten:

ij	20a	20b	20c	20d	ij	20a	20b	20c	20d
$^3J_{H_iP_j}$					$^3J_{H_iH_j}$				
16	g	g	g	g	35	t	g	t	g
* 26	g	g	t	t	45	g	g	g	g
* 37	g	t	g	t	13	g	g	g	g
47	g	g	g	g	14	g	g	g	g
					23	t	t	t	t
					24	g	g	g	g
$^4J_{H_iP_j}$					$^4J_{H_iH_j}$				
17	w	s	w	s	15	s	w	s	w
27	s	f	s	f	25	f	s	f	s
36	s	s	f	f					
46	w	w	s	s					

Tab. 4.4 Die charakteristischen Kopplungskonstanten der diastereomeren 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanionen 20a, 20b, 20c und 20d
Die Abkürzungen bedeuten: g=gauche-, t=trans-, f=fork-, s=sickle- und w=w-Konformation
* stereochemisch aussagekräftig

Sowohl für $^{3}J_{HH}$, als auch für $^{3}J_{PH}$ gilt, daß trans-Kopplungen beträchtlich größer als die entsprechenden gauche-Beziehungen auftreten. Schon eine Auswertung der vicinalen Kopplungen nach Tabellen 4.4 und 4.6 könnte eine eindeutige Zuordnung der gesuchten Molekülstrukturen treffen. Die geminalen Kopplungen $^{2}J_{HH}$ und $^{2}J_{PH}$ treten in dieser Verbindungsklasse mit negativem Vorzeichen auf.[19,20;77-79]

Die Abbildungen 4.16 und 4.18 zeigen die 200.133 MHz-^{1}H-NMR-Spektren von 20α und 20β. Durch Vergleich mit den entsprechenden $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR-Spektren in Abbildung 4.17 und 4.19 können die Resonanzfrequenzen und chemischen Verschiebungen der Protonen, sowie Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstanten entnommen werden (siehe Tab.4.5 und 4.6).
Nach Vergleich mit bekannten Phosphonsäurestrukturen[19,20;77-79] kann das Proton H_A in der -CHP-Gruppe den Resonanzen bei der größten chemischen Verschiebung δ_H(20α:2.978ppm, 20β : 2.784ppm) zugeordnet werden. Durch low-power- oder off-resonance-Entkopplungsexperimente $^{1}H\{^{31}P\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR wird dann H_A mit P_Y (20α:22.55ppm, 20β:22.37ppm) verbunden. Das geminale Paar der Struktureinheit -CHP- koppelt mit $^{2}J_{PH}$=-22.5 Hz(20α) bzw. -25.0 Hz (20β).
Die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen J_{BX}, J_{CX}und J_{DY} (20α ; 20β), sowie J_{EY}(20β) weisen Werte im Bereich von 4.7-12.7 Hz auf und liegen somit weit unter dem Erwartungsbereich von $^{3}J_{PH}^{trans}$. In der Größenordnung beobachteter trans-P-H-Kopplungen liegt J_{EY}(20β) mit 28.3 Hz.[19,20;77-79]

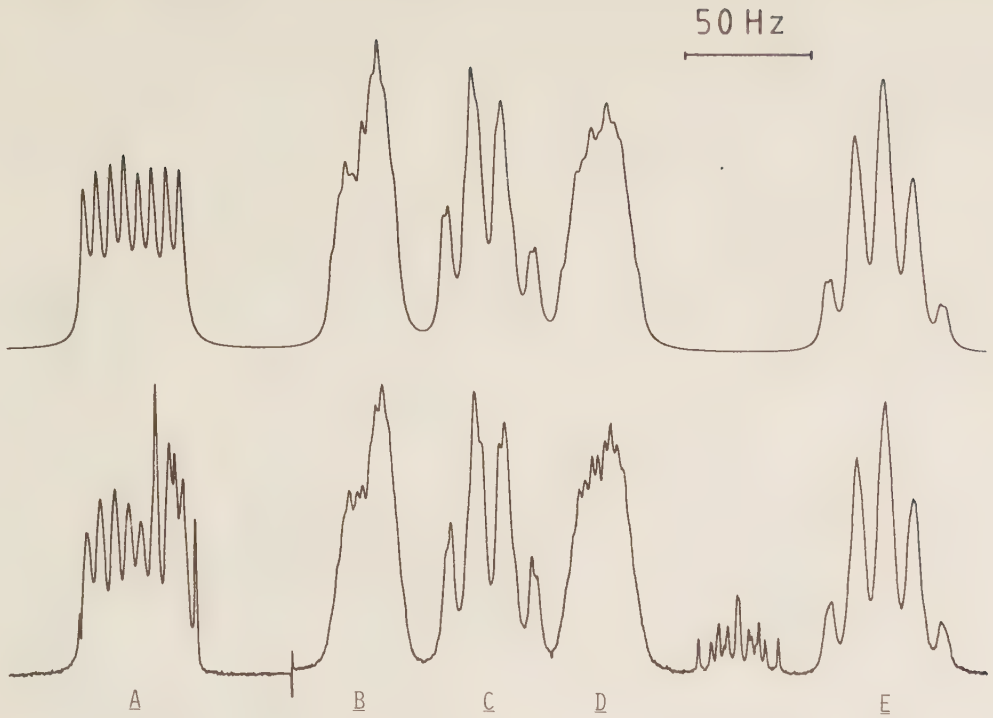


Abb.4.16 200.132 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanions 20 in 0.2 m Lösung von 14α in D_2O/KOH bei τ = 5
oben: simuliertes Spektrum mit iterativ verfeinerten Parametern
unten: experimentelles Spektrum

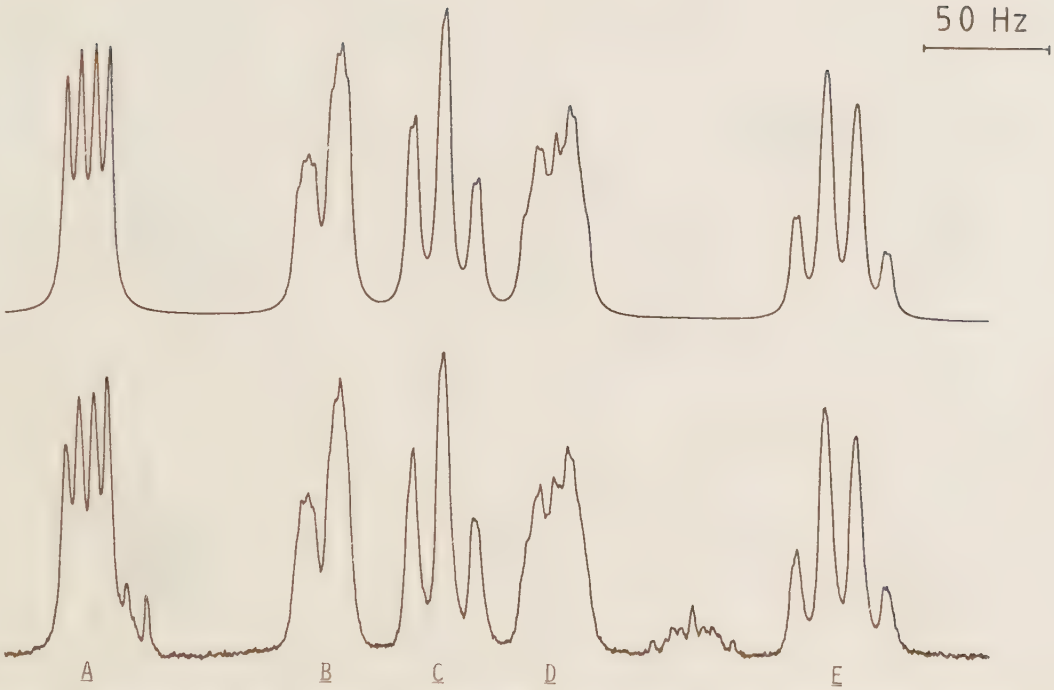


Abb.4.17 200.132 MHz $^1H\{^{31}P\}$-NMR-Spektrum des 1-Phenyltetralin-1,4 diphosphonsaureanions 20α
0.2 m Lösung von 14α in D_2O/KOH bei τ = 5
oben: simuliertes Spektrum mit iterativ verfeinerten Parametern
unten: experimentelles Spektrum

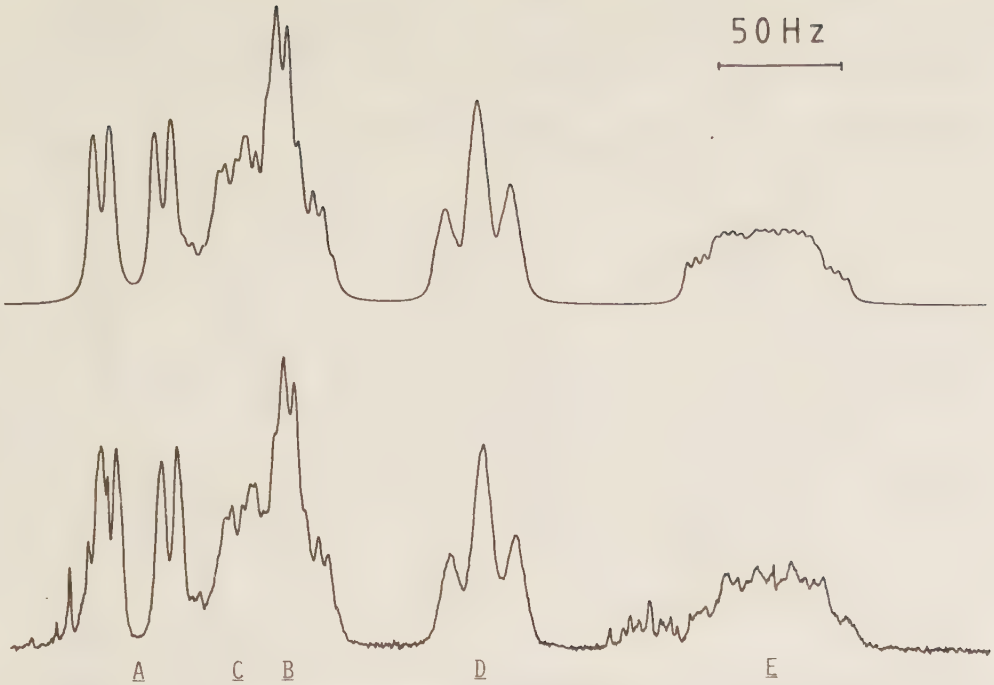


Abb.4.18 200.132 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanions 20 P
0.2 m Lösung von 14βin D_2O/KOH bei τ = 5
oben: simuliertes Spektrum mit iterativ verfeinerten Parametern
unten experimentelles Spektrum

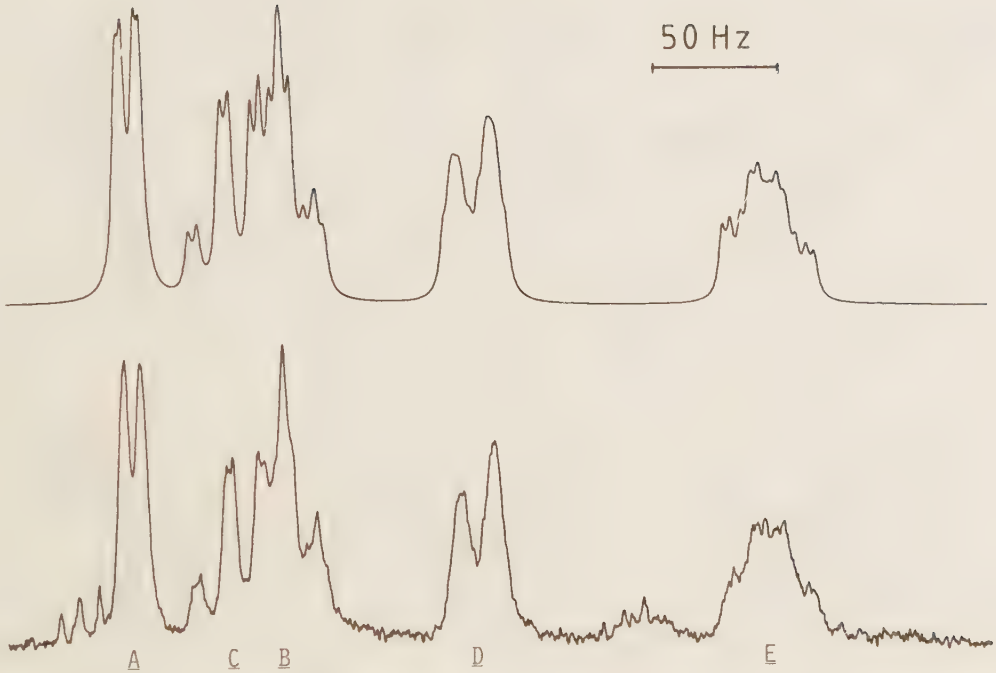


Abb.4.19 200.132 MHz $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR-Spektrum des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsaure-anions 20 ß ; 0.2 m Lösung von 14 ß in D_2O/KOH bei $\tau = 5$
oben: simuliertes Spektrum mit iterativ verfeinerten Parametern
unten: experimentelles Spektrum

4.2.5. H,H-, H,H{^{31}P}- und C,H-COSY-NMR

Durch H,H-COSY und mit deutlich verbesserter Auswertbarkeit durch H,H{^{31}P}-COSY-Spektren werden anschließend die Inter-Proton-Korrelationen ermittelt. Entsprechende Befunde geben die Abbildungen 4.20 bis 4.22, sowie Tabelle 4.6 wieder.

Die Kopplungskonstanten J_{AD}, J_{BD}, J_{BE} und J_{CD} (20α ,20β) liegen im Bèreich von 1.7 - 5.4 Hz. J_{AE} und J_{CE} für 20α dahingegen bei 11.4 bzw. 12.7 Hz, aber für 20β bei 7.0 und 12.8 Hz.

Letztlich können die einzelnen Protonen durch C,H-COSY-Spektroskopie den entsprechenden C-Atomen des Ringsystems zugeordnet werden.

Auf diesem Wege lassen sich auch die Protonenpaare der beiden Methylengruppen identifizieren und so eindeutig die mit negativem Vorzeichen behafteten geminalen Kopplungskontanten $^{2}J_{HH}$ bestimmen. So korrelieren die Protonen H_B und H_C mit C-2. Das zweite Geminalpaar H_D und H_E gehört zu C-3. An dieser Stelle können nun die geminalen H-H-Kopplungskonstanten zweifelsfrei identifiziert werden:

Man findet Werte von -13.7 Hz(20α) bzw. -13.8 Hz(20β) für J_{BC} , -13.1 Hz und -14.3 Hz (20α; 20β) für J_{DE}. Im weiteren beweist man das quartäre C-1, während C-4 an H_A gebunden ist. So findet man schließlich folgende Besetzungssequenz:

$$-C_4H_AP_Y-C_3H_DH_E-C_2H_BH_C-C_1P_X-.$$

Eine vollständige Spinanalyse der untersuchten Diphosphonatanionen 20 α und 20 β geben Tabelle 4.5 und 4.6 wieder.

Abb.4.20 200.132 MHz H,H-COSY des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanions 20α ; 0.2 m Lösung von 14α in D_2O/KOH bei τ = 5
^{1}H-NMR-Spektrum: Abb.4.16

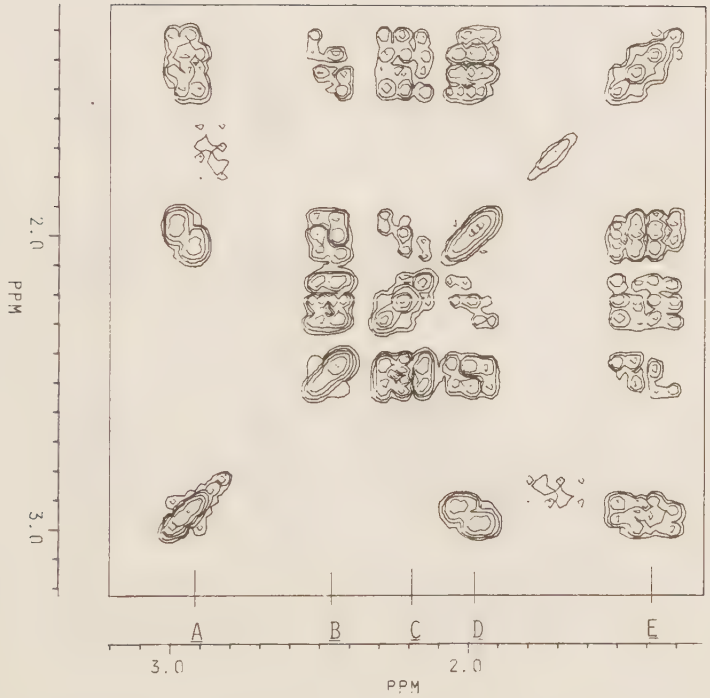


Abb.4.21 200.132 MHz H,H{^{31}P}-COSY des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanions 20α ; 0.2 m Lösung von 14α in D_2O/KOH bei τ = 5
^{1}H{^{31}P}-NMR-Spektrum: Abb.4.17

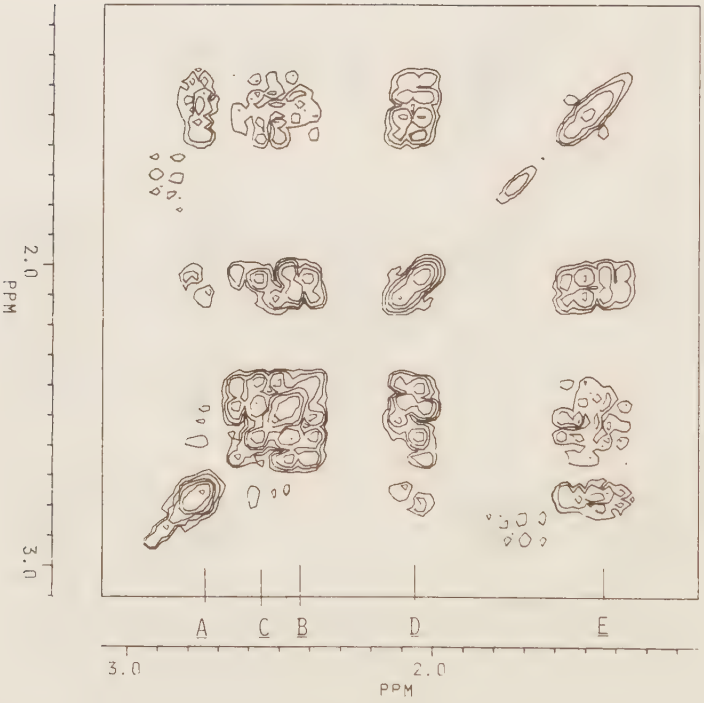


Abb.4.22 200.132 MHz H,H{^{31}P}-COSY des 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanions 20ß ; 0.2 m Lösung von 14ß in D_2O/KOH bei τ = 5

^{1}H{^{31}P}-NMR-Spektrum: Abb.4.19

H_i	ν_{H_i}/Hz (*)		δ_{H_i}/ppm	
i	20 α	20 β	20 α	20 β
A	595.92	557.12	2.978	2.784
B	501.09	490.25	2.504	2.450
C	451.29	515.87	2.255	2.578
D	405.35	416.32	2.025	2.086
E	290.14	300.08	1.450	1.499

P_i	ν_{P_i}/Hz		δ_{P_i}/ppm	
i	20 α	20 β	20 α	20 β
X	1893.17	1850.09	23.368	22.837
Y	1826.93	1812.45	22.551	22.372

Tab.4.5 Resonanzfrequenzen ν_H bzw. ν_P und chemische Verschiebungen δ_H bzw. δ_P der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanionen 20α und 20β.
(*) mit DAVSYM1[36] iterativ verfeinerte Parameter
0.2 molare Lösung von 14α bzw. 14β in D_2O/KOH vom Titrationsgrad 5.
Genauigkeit der Resonanzfrequenzen: +/- 0.035 Hz

$^{n}J_{H_i P_j}$ /Hz (*)

ij	n		20α	n		20β
AY	2	geminal	-22.5	2	geminal	-25.0
BX	3	gauche	6.0	3	gauche	4.7
CX	3	gauche	9.3	3	gauche	7.3
DY	3	gauche	6.6	3	gauche	12.7
EY	3	gauche	9.7	3	trans	28.3

$^{n}J_{H_i H_j}$ /Hz (*)

AB	4	sickle	n.a.	4	w	n.a.
AC	4	fork	n.a	4	sickle	n.a.
AD	3	gauche	5.4	3	gauche	1.7
AE	3	trans	11.4	3	gauche	7.0
BC	2	geminal	-13.7	3	geminal	-13.8
BD	3	gauche	4.0	3	gauche	4.0
BE	3	gauche	2.4	3	gauche	3.0
CD	3	gauche	2.6	3	gauche	3.1
CE	3	trans	12.7	3	trans	12.8
DE	2	geminal	-13.4	2	geminal	-14.3

Tab 4.6 Phosphor-Wasserstoff- und Wasserstoff-Wasserstoff-Kopplungskonstanten der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanionen 20α und 20β.

(*) mit DAVSYM 1[36] iterativ verfeinerte Parameter

0.2 molare Lösungen von 14α und 14β in D_2O/KOH vom Titrationsgrad 5

Die P-H-Weitbereichskopplungen für n=4, ij=BY, CY, DX und EX, sowie n=5, ij=AX werden nicht aufgelöst.

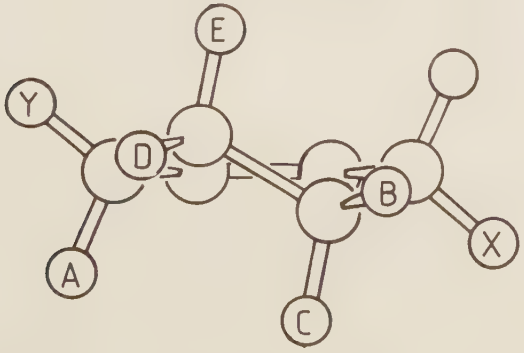
Genauigkeitsangaben: ^{1}H-NMR: +/- 0.03 Hz (20α), +/- 0.06 Hz (20β)

Hier sei hervorgehoben, daß die Anordnung der vier Bindungspartner am Kohlenstoffatom C-4 in der chiralen $-C_4H_AP_Y$ Gruppe starken Einfluß auf die NMR-Parameter der betroffenen Spins nimmt. Im cis-diastereomeren Anion 20β liegt H_A cis zur Phenylgruppe und wird daher einem starken Aromatenringstromeffekt ausgesetzt. In der Transform 20α wirkt sich dieser Effekt schwächer aus, wie die nachfolgenden Zahlenwerte der chemischen Verschiebung δ_H zeigen: 2.978 ppm (20α) und 2.784 (20β).

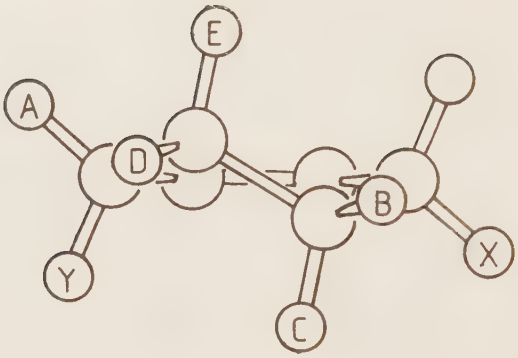
Besonders auffällig ist ein interessanter long-range-Effekt. Steht P_Y sickle zu H_C, und das trifft für das Trans-Diastereomere zu, so beträgt δ_H 2.255 ppm. Im cis-diastereomeren Anion 20β liegt eine fork-Konformation für das betroffene P-H-Kopplungssystem mit einer Verschiebung von 2.578 ppm vor.

4.2.6. Endergebnisse der Molekülstrukturanalyse

Vergleicht man die Befunde der Spinanalysen in Tabelle 4.6 mit den hypothetischen Kopplungsmustern der Tabelle 4.4, so werden die folgenden Strukturzuweisungen für die Diphosphonatanionen 20α und 20β unmittelbar einsichtig:



20 α



20 ß

Da Strukturumlagerungen im Zusammenhang mit den Dissoziationsgleichgewichten der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäuren 14 und deren Anionen 20 unwahrscheinlich sind, kann Reaktionsprodukt 14 α eindeutig eine dem Formelbild 20 α entsprechende Trans-Struktur zugewiesen werden.

Das Isomere 14 ß besitzt die zu 20 ß korrespondierende Cis-Struktur.

Die chiralen C-Atome weisen folgende absolute Konfigurationen auf: 14α: C-1 = R , C-4 = S; 14ß: C-1 = R, C-4 = R

Das Tetralingerüst ist starr, Ringinversionen können bei den gewählten Meßbedingungen ausgeschlossen werden.

5. 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydoxyphosphonsäuretetraalkylester

Im Rahmen unserer Arbeiten über ethanähnliche Rotatoren haben wir uns für die von J.A.Mikroyannidis beschriebenen 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydoxyphosphonsäuretetraalkylester

$$(RO)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OR)_2$$

interessiert.[7,8]

1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetraalkylester sind durch Umsetzung von OHCCHO mit $(RO)_2P(O)H$ zugänglich. Wir berichten hier über die Ergebnisse unserer NMR-spektroskopischen Untersuchungen an 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetramethylester 21 und 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetraethylester 22.

Angaben zu den chemischen Verschiebungen δ_P und δ_H hat J.A.Mikroyannidis in seiner Publikation zur Synthese dieser Verbindungen gemacht.[7]

$(CH_3O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_3)_2$

δ_H /ppm	Zuordnung	δ_P /ppm	Solvens
6.02	OH	26.6	DMSO-d_6
3.97	PCH		
3.60	OCH_3		

Tab.5.1 Die chemischen Verschiebungen δ_H und δ_P von $(CH_3O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_3)_2$ 21 [7]

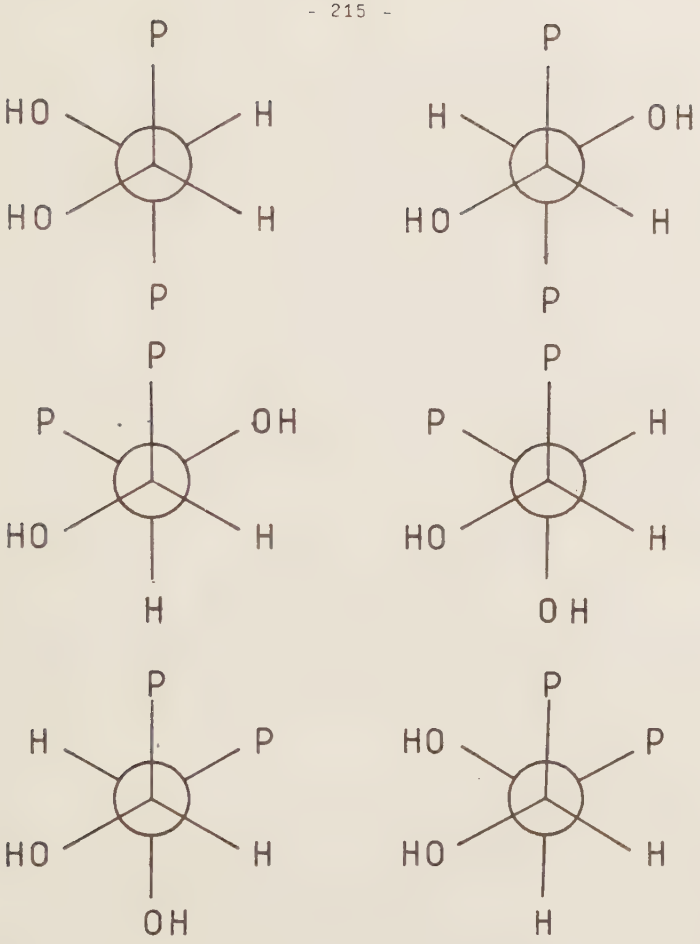
$(CH_3CH_2O)_2(O)PCH(O)CH(O)P(O)(OCH_2CH_3)$

δ_H /ppm	Zuordnung	δ_P /ppm	Solvens
4.93	OH	22.6	$CDCl_3$
4.23	PCH und OCH_2		
1.35	CH_3		

Tab.5.2 Die chemischen Verschiebungen δ_H und δ_P von $(CH_3CH_2O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_2CH_3)_2$

Weiterführende NMR-spektroskopische Studien sollten nun Aussagen zur Struktur dieser 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydoxyphosphonsäuretetraalkylester ermöglichen.

Diese 1,2-disubstituierten Ethanderivate haben zwei chirale C-Zentren, können also als racem-Form RR(SS) oder meso-Form RS vorliegen. Berücksichtigt man die Rotation um die σ-C-C-Achse des Ethangerüsts, so sind für jedes Diastereomere drei Rotatoren denkbar (Abb. 5.1).



$$P = -P(O)(OR)_2$$

Abb.5.1 Rotationsisomere der C-chiralen Ester $(RO)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OR)_2$

5.1 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetramethylesters 21 erhält man zwei Singuletts. Für den analogen Ethylester 22 resultiert dahingegen nur ein Signal.

21:	δ_P /ppm (a)	% (c)	22:	δ_P /ppm (b)
Isomer 1	27.3	80.7		23.4
Isomer 2	26.3	19.3		

Tab.5.3 Die chemischen Verschiebungen δ_P von $(CH_3O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_3)_2$ 21 und $(CH_3CH_2O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)\ (OCH_2CH_3)_2$ 22
a) 9.1% ige Lösung in D_2O b) 9.3% ige Lösung in $CDCl_3$ c) aus den Integralen resultierende prozentuale Anteile

Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse ist davon auszugehen, daß der 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetramethylester 21 in Form beider Diastereomeren vorliegt. Für den analogen Ethylester 22 resultiert nur eine der beide denkbaren isomeren Strukturen.

Von M.Murray durchgeführte Messungen an anderen Substanzproben des gleichen Autors kommen zu einem gegenteiligen Ergebnis.[80] Für den Methyl- und Ethylester 21 und 22 wird jeweils ein Singulett im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum erhalten.

Auch die ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopischen Untersuchungen geben hier keinen Hinweis auf die Existenz von zwei isomeren Strukturen für den 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetramethylester 21.

5.2 $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die aus den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der beiden Ester 21 und 22 (Abb.5.2 und 5.3) erhaltenen Daten gehen aus Tabelle 5.4 und 5.5 hervor. Für den PCH-Teil resultieren die NMR-Daten durch die bereits beschriebene AA'X-Analyse.[30]

PCH-Teil:

21(a):

δ_C/ppm	S_o/Hz	N/Hz	L/Hz	J_{PC}/Hz	$J_{PC'}$/Hz	J_{PP}/Hz
69.2	221.2	167.0	164.1	165.5	1.5	74.2
69.3	233.7	166.7	164.3	164.5	0.2	83.1
22:						
67.8	223.0	163.9	162.0	163.0	1.0	76.6

Tab.5.4 Aus den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Ester $(CH_3O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_3)_2$ 21 und $(CH_3CH_2O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_2CH_3)_2$ 22 resultierende Daten für den PCH-Teil.

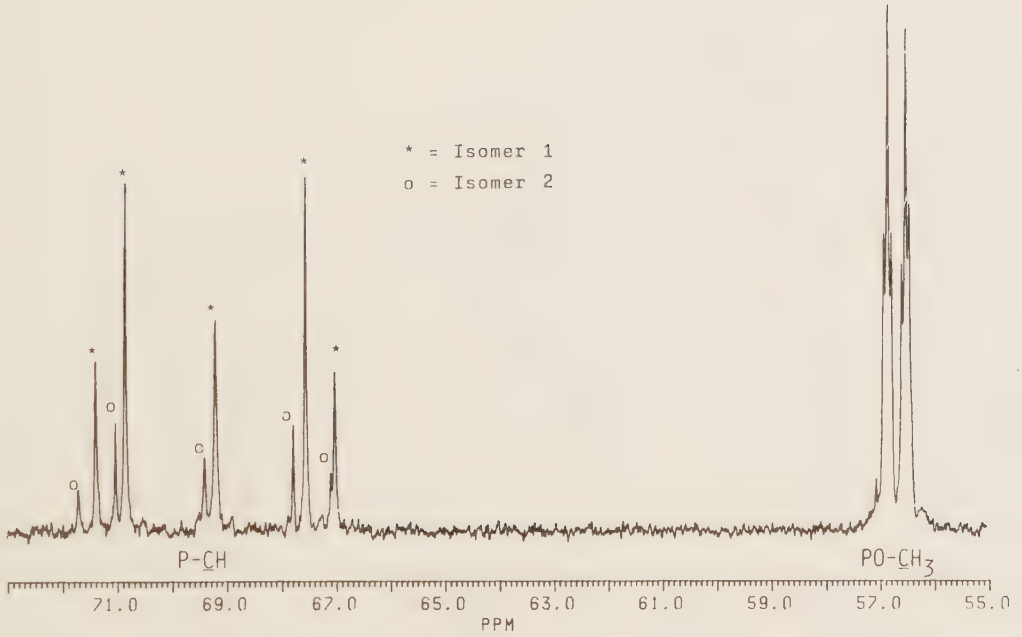


Abb.5.2 50.323 MHz ^{13}C $\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $(CH_3O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_3)_2$ (9.1% ige Lösung in D_2O)

1. CH_3-Teil:

21:		22:	
δ_C/ppm	N/Hz	δ_C/ppm	N/Hz
56.8	7.1	16.5	5.6
56.5	6.8	16.4	5.7

2. CH_2-Teil:

22:	
δ_C/ppm	N/Hz
63.8	7.0
63.1	6.6

Tab.5.5 Aus den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren der Ester $(CH_3O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_3)_2$ 21 und $(CH_3CH_2O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_2CH_3)_2$ 22 resultierende Daten für den $-CH_3$ und $-CH_2$-Teil.

Beide Ester weisen im PCH-Teil charakteristische 5 Linienspektren auf. Es liegen die X-Teile von AA'X-Systemen vor, für das Methylderivat 21 zwei Fünflinienspektren für die beiden Diastereomeren. Aus den X-Teilen der AA'X-Spektren sind durch Anwendung der in Kapitel 2 zitierten Gleichungen die konformationsbestimmten Kopplungen $^3J_{PP}$ bestimmt worden. Die Größenordnung dieser Kopplungskonstanten (74.2-83.1 Hz) ist nun mit der für die unsubstituierte 1,2-Ethanbisphosphonsäure vergleichbar ($^3J_{PP}$= 75.0 Hz, τ =0), welche in einer trans-Konformation vorliegt.[32]

Da die $^3J_{pp}$-Daten der untersuchten Ester dem $^3J_{pp}$-Wert der 1,2-Ethanbisphosphonsäure entsprechen, liegen die Ester 21 und 22 sehr wahrscheinlich in einer trans-Konformation vor.

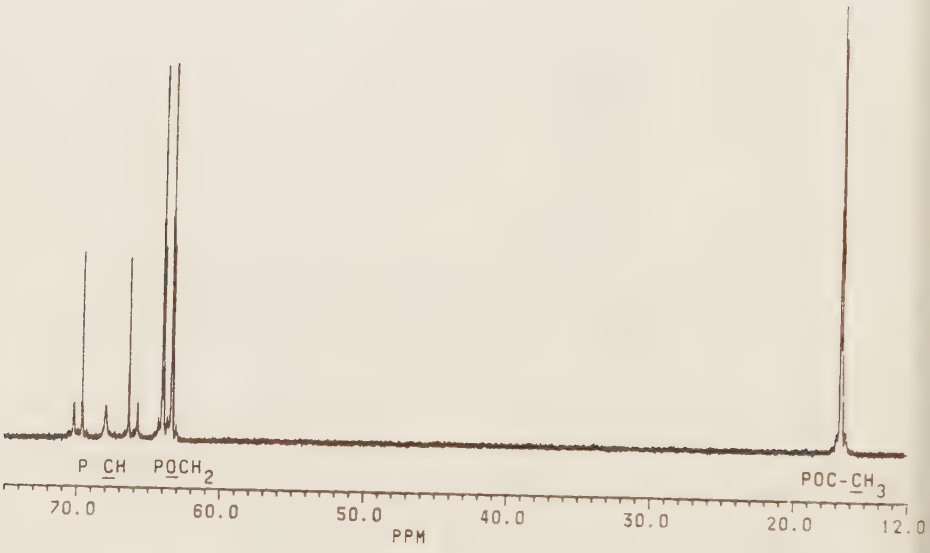


Abb.5.3 50.323 MHz $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von
$(CH_3CH_2O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_2CH_3)_2$
(9.3% ige Lösung in $CDCl_3$)

5.3. ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Analyse der ^{1}H- und ^{1}H{^{31}P}-NMR-Spektren (Abb. 5.4 bis 5.7) der Ester $(RO)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OR)_2$ 21 und 22 ergibt die in Tabelle 5.6 aufgelisteten chemischen Verschiebungen δ_H und N -Werte. Die stereospezifischen vicinalen Kopplungen $^3J_{HH}$ können nicht ermittelt werden.

21(a):

δ_{OH} /ppm	δ_{CH} /ppm	N/Hz	δ_{CH_3}/ppm	N/Hz
4.757	4.296	7.02	3.849	10.65
			3.816	10.74
4.757	4.494	7.36	3.836*	*

22:

δ_{OH} /ppm	δ_{CH} /ppm	δ_{CH_2}/ppm	δ_{CH_3}/ppm	N/Hz
4.600	4.248	4.254	1.361	7.09
		4.214	1.353	7.08

Tab.5.6 Die chemischen Verschiebungen δ_H und N-Werte von $(CH_3O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_3)_2$ 21 und $(CH_3CH_2O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_2CH_3)_2$ 22

* δ_{CH_3}, sowie N der nichtäquivalenten $-OCH_3$ - Funktionen des geringer populierter Isomeren von 21 sind nicht zugänglich

$N = {}^nJ_{PH} + {}^mJ_{PH'}$

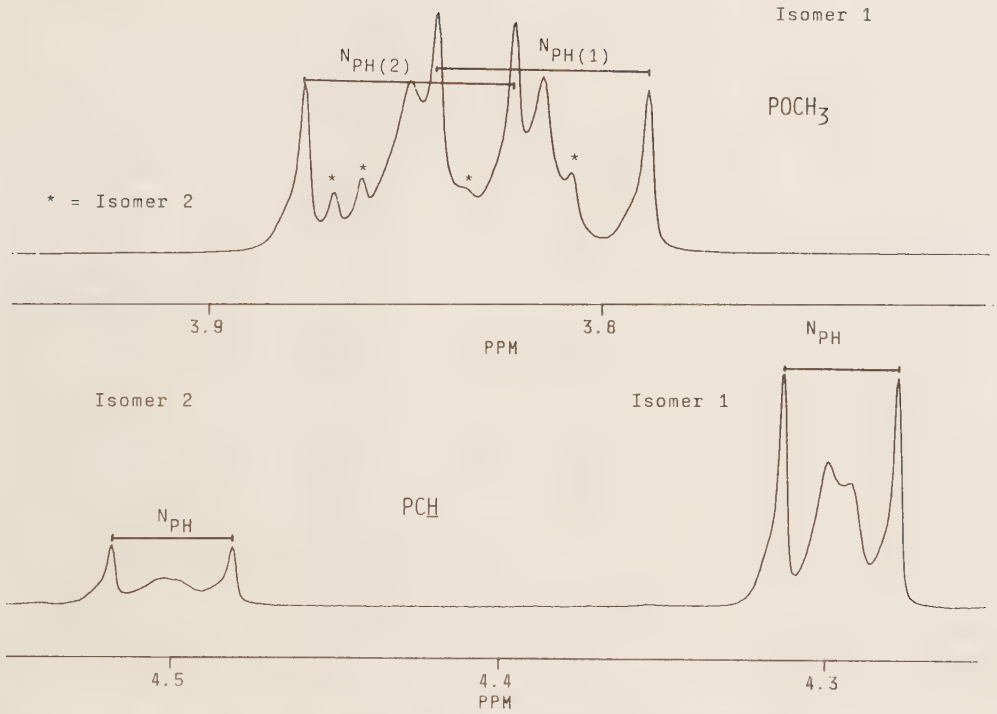


Abb. 5.4 200.132 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von $(CH_3O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_3)_2$ (9.1% ige Lösung in D_2O) , $N = {}^nJ_{PH} + {}^mJ_{PH'}$

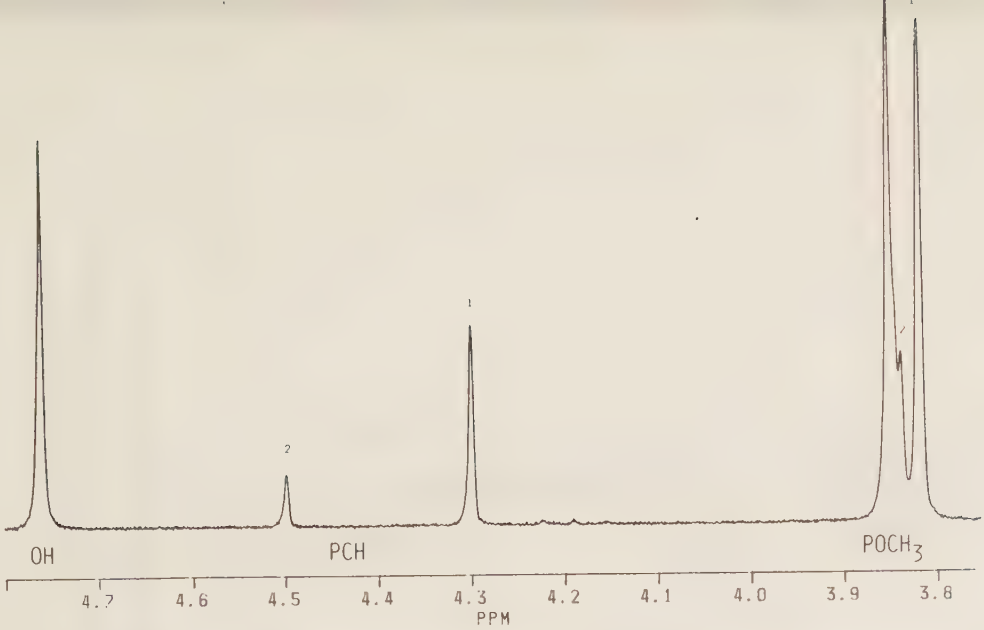


Abb.5.5 200.132 MHz $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR-Spektrum von $(CH_3O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_3)_2$ (9.1% ige Lösung in D_2O) / (1 und 2 für die beiden Diastereomeren)

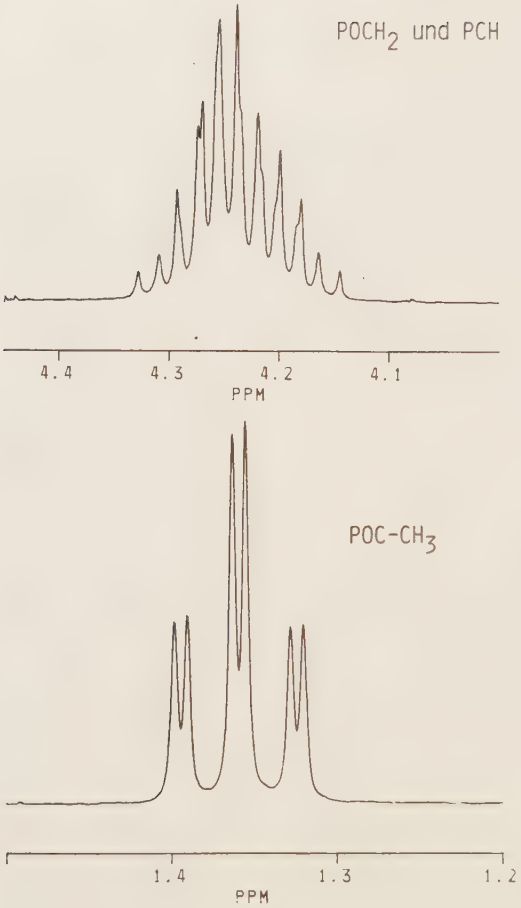


Abb. 5.6 200.132 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von
$(CH_3CH_2O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_2CH_3)_2$
(9.3% ige Lösung in $CDCl_3$)

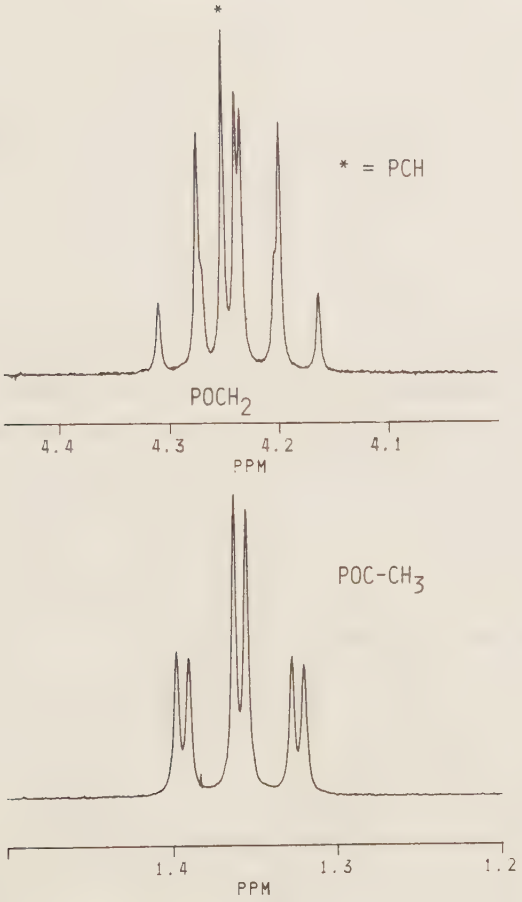


Abb. 5.7 200.132 MHz $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR-Spektrum von $(CH_3CH_2O)_2(O)PCH(OH)CH(OH)P(O)(OCH_2CH_3)_2$ (9.3% ige Lösung in $COCl_3$)

6. Experimenteller Teil

Alle NMR-Messungen wurden an offenen Proben durchgeführt. Angaben über Konzentration und Titrationszustand der Lösungen sind dem Text zu entnehmen. Die chemischen Verschiebungen sind positiv definiert für zunehmende Resonanzfrequenzen.

^{1}H-NMR-Spektroskopie: 200 MHz-Spektren wurden mit dem AM 200 Spektrometer der Firma Bruker Analytische Messtechnik, Karlsruhe aufgenommen. Interner Standard für Lösungen in C_6D_6 und $CDCl_3$ ist TMS, für Lösungen in D_2O Trimethylsilylpropansulfonsäure-Natrium $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na$. Für die Methylenprotonen in $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na$ resultieren, wenn $\delta(CH_3)$ zu Null gesetzt wird, folgenden chemische Verschiebungen:0.62 ppm, 1.76 ppm und 2.91 ppm.

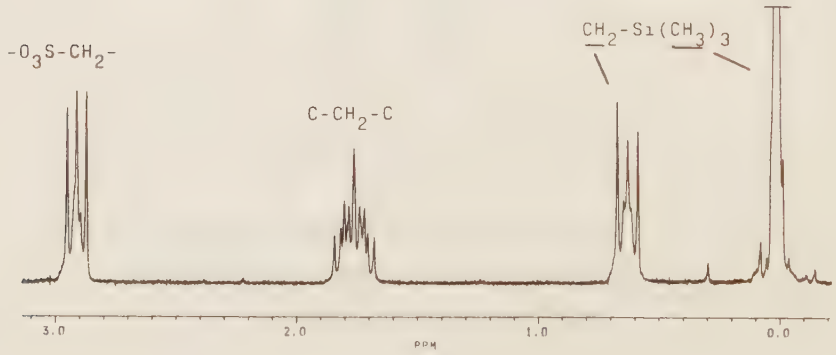


Abb.6.1 200.132 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des internen Standards $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na$ für Lösungen in D_2O

^{31}P-NMR-Spektroskopie: 81 MHz-Spektren wurden mit dem AM 200 der Firma Bruker aufgenommen. Externer Standard ist 85% ige H_3PO_4.

202 MHz-Spektren wurden uns freundlicherweise durch Herrn Dr. H. Schneiders, Firma Bruker und Frau Dr. R.Schuck, General Electric zugänglich gemacht.

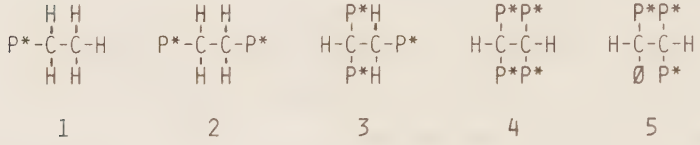
^{13}C-NMR-Spektroskopie: 50 MHz-Spektren wurden mit dem AM 200 der Firma Bruker aufgenommen. Interner Standard für Lösungen in C_6D_6 und $CDCl_3$ ist TMS, für Lösungen in D_2O Trimethylsilylpropansulfonsäure-Natrium $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na$ Für die CH_2-Inkremente resultieren, wenn $\delta(CH_3)$ zu Null gesetzt wird, folgende chemische Verschiebungen δ_C:
17.69 ppm, 21.80 ppm, 57.08 ppm

Die vermessenen Ethan-Oligo-Phosphinsäureester 1-4 und Oligo-Phosphinsäuren 6, 9 und 10 wurden nach einer in der vorausgegangenen Diplomarbeit studierten one-batch-Synthese nach Art der Michaelis-Becker-Reaktion hergestellt.[5] Durch Herrn Dipl.-Chem. U.Fischer wurde der 1-Phenyl-P,P',P''-Trimethyl-1,2,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylester 5, [17] durch Herrn Prof. Dr. G.Hägele das cyclische Derivat 11 [61] der Ethantetrakisphosphonsäure und durch Herrn Dr. J.A. Mikroyannidis die 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetraalkylester 21 und 22 [7,8] für NMR-spektroskopische Studien zugänglich gemacht. Von der Hoechst AG wurden freundlicherweise die Oligo-Phosphin- und -Phosphonsäuren 7, 8, 12 und 20 zur Verfügung gestellt.

7. Zusammenfassung

Thema der vorliegenden Untersuchungen sind strukturchemische Studien an Phosphon- und Phosphinsäure-Derivaten.

Durch Anwendung moderner NMR-spektroskopischer Pulstechniken der Kerne ^{31}P, ^{13}C und ^{1}H werden die Ethan-Oligo-Phosphinsäureester



1 2 3 4 5

mit P* = $-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{P}}-O^{i}Bu$

unter dem Gesichtspunkt der Stereoisomerie charakterisiert.

Die Systeme 1 bis 5 zeichnen sich durch chirale Phosphorzentren P* aus, so daß Stereoisomere erzeugt werden. Dieser Sachverhalt erschwert die Interpretation der resultierenden NMR-Spektren, da eine Summation von Spektren vorliegt. Im Fall des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 ist eine Analy-

se des $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrums auf konventionellem Weg nicht möglich.

Bei diesen mehrfachsubstituierten Ethanen können die einzelnen Spezies der Stereoisomerengemische nur durch Anwendung 2D-NMR-spektroskopischer Methoden identifiziert werden. Es wird gezeigt, daß die Analyse der komplexen $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektren durch P,P-Korrelationen zum Erfolg führt.

Die 2D-NMR-spektroskopisch resultierenden Spinsysteme weichen im Fall des P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäuretetraisobutylesters 4 von den für freie Rotation um die σ-C-C-Achse des Ethangerüsts erwarteten ab und weisen auf eine gehinderte Rotation hin.

Wie durch NOESY-Experimente gezeigt werden kann, ist ein Austausch erst für Temperaturen größer/gleich 45°C meßbar.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß die sechs Hauptkomponenten dieses Esters 4 in einer verzerrten gauche-Konformation vorliegen und vier der maximal sechs möglichen Diastereomeren zuzuordnen sind.

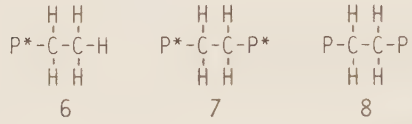
In symmetrischen Systemen des Typs $R'(RO)\overset{O}{\overset{\|}{P}}{}^{*}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}{}^{*}(OR)R'$ sind die konformationsbestimmten Kopplungskonstanten $^{3}J_{PP}$ durch Analyse der $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren zugänglich. Aus den erhaltenen Kopplungsparametern für die Diastereomeren des P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäurediisobutylesters kann eine trans-Konformation abgeleitet werden.

Die vorliegenden chiralen Systeme 1-5 sind Modellsubstan-

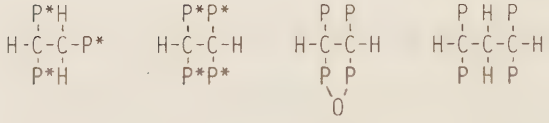
zen für die Untersuchung der Konformation verschieden substituierter Ethane. Es resultieren Aussagen zu den Rotationszuständen der Systeme aus den Spinsystemen, sowie den resultierenden Kopplungskonstanten.

Desweiteren ist die 2D-NMR-spektroskopische Analyse der Isomerengemische ein Anwendungsbeispiel für Probleme der Gemischanalyse in der Industrie. Dieses Ergebnis gewinnt an Bedeutung, wenn man bedenkt, daß alle Versuche der Trennung durch die sonst erfolgreiche HPLC hier versagt haben.

Zur vollständigen Charakterisierung der Oligo-Phosphon- und -Phosphinsäuren



6 7 8



9 10 11 12

mit P = $-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{OH}{\underset{|}{P}}}-OH$; P* = $-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{CH_3}{\underset{|}{P}}}-OH$

dienen hier titrationsgradabhängige NMR-spektroskopische Meßserien. Diese Säuren sind, in Analogie zu den Ethan-Oligo-Phosphinsäureestern, ethanähnliche Rotatoren. Ein wichtiger Aspekt ist die mögliche Stabilisierung von Vorzugskonformationen durch die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken.

Für die P,P'-Dimethyl-1,2-Ethanbisphosphinsäure 7 und die 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 wird die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke in besonders anschaulicher Weise durch ein Minimum der Funktion $^{3}J_{PP}(\tau)$ angezeigt. Im Stadium der monoprotonierten Spezies liegen diese disubstituierten Ethanderivate 7 und 8 in einer durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisierten gauche-Konformation vor.
Wie unsere Studien an der P,P',P'',P'''-Tetramethyl-1,1,2,2-Ethantetrakisphosphinsäure 10 ergeben haben, liegt bei vollständiger Deprotonierung eine verzerrte gauche-Konformation vor, stabilisiert durch eine P-O-P-Brücke. Diese Struktur wird im alkalischen Medium durch eine intramolekulare Kondensationsreaktion ausgebildet.

Der funktionelle Zusammenhang von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten vom Titrationsgrad kann also das Auffinden von Vorzugskonformationen ermöglichen.

Durch ein- und zweidimensionale NMR-Studien der Kerne ^{31}P,

^{13}C und ^{1}H werden die Molekülstrukturen der diastereomeren 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäuren abgeleitet, welche sich auffallend in ihrer Titrationsgradabhängigkeit der NMR-Parameter unterscheiden.

Es wird zudem über NMR-spektroskopische Studien an den C-chiralen 1,2-Dihydroxy-1,2-Ethanbisphosphonsäuretetraalkylestern

berichtet.

In der vorliegenden Arbeit werden also einmal Stereoisomerengemische von chiralen Estern unter Berücksichtigung der eingangs beschriebenen Aspekte untersucht, sowie die Säuren durch titrationsgradabhängige Meßserien charakterisiert. Für die Analyse von Spektren chiraler Systeme werden Lösungswege aufgezeigt und zur Indizierung von Vorzugskonformationen werden neue Methoden vorgestellt.

Die hier aufgezeigten Lösungswege strukturchemischer Fragestellungen dürften für ähnlich formulierte Probleme von Bedeutung und hier allgemein anwendbar sein.

8. Literaturverzeichnis

1 A.Heins und W.Plöger, Henkel Referate 16, 19 (1980)

2 B.Blaser, K.H.Worms, H.G.Germscheid und K.Wollmann Z.anorg.allg.Chem. 381, 247 (1971)

3 M.Molter, Chemiker Ztg. 103, 41 (1979)

4 J.D.Curry et al., Topics in Phosphorus 7, 37

5 A.Gaedcke, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1982

6 W.Pieper, G.Hägele und A.Gaedcke, Publikation in Vorbereitung

7 J.A.Mikroyannidis, Phosphorus and Sulfur 13, 279(1982)

8 J.A.Mikroyannidis, Phosphorus and Sulfur 20, 323(1984)

9 Yu.M.Zinov'ev und L.Z.Soborovskii, Zh.Obsh.Khim. 34, 929, (1964)

10 P.Mastalerz, Roczniki Chim.Ann.Soc.Chim.Polon. 39, 33 (1965)

11 V.S.Abramov et al., Zh.Obsh.Khim. 38, 1794 (1968)

12 P.Mastalerz, Roczniki Chim.Ann.Soc.Chim.Polon. 38, 61 (1964)

13 P.Mastalerz, Roczniki Chim.Ann.Soc.Chim.Polon. 39, 1129(1965)

14 H.Harnisch, Angew.Chem. 88, 517 (1976)

15 H.J.Kleiner und W.Rupp, DOS 2302523 (1973), Hoechst AG

16 Henkel KGaA (Erfinder G.Hägele), DE 3111152 A1 (1982)

17 U.Fischer, Dissertation in Vorbereitung, Universität Düsseldorf

18 J.A.Pople, Molekular Physics I, 3 (1958)

19 H.Dolhaine, Dissertation, Universität Düsseldorf 1977

20 W.Peters, Dissertation, Universität Düsseldorf 1976

21 A.Bax und G.Morris, J.Magn.Res. 42, 501 (1981)

22 W.Aue, E.Bertholdi und R.R.Ernst, J.Chem.Phys. 64, 2229 (1976)

23 K.Nagayama et al., J.Magn.Res. 40, 321 (1980)

24 G.Grossmann et al., Phosphorus and Sulfur 11, 259 (1981)

25 W.Althoff, Dissertation, TU Braunschweig 1975

26 J.A.Mikroyannidis, G.Hägele, A.Gaedcke, M.Murray, Publikation in Vorbereitung

27 L.Ernst, Org.Magn.Res. 9, 35 (1977)

28 F.Weigert und J.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 93, (1971)

29 L.Quin et al., Org.Magn.Res. 20, 83 (1982)

30 a)G.Hägele, GDCh-Spezialisierungstag 544/84

b)G.Hägele, W.Kückelhaus, H.Quast, Chem.Ztg. 109, 405 (1985)

31 R.Weisheit et al., Z.anorg.allg.Chem. 504, 147 (1983)

32 S.W.Peterson et al., J.Phys.Chem. 81, 466 (1977)

33 G.Hägele und W.Kückelhaus, unveröffentlicht

34 H.Kagan, C.R.Acad.Sc. C, 291 (1980)

35 H.Dolhaine, Chemiker Ztg. 104, 287 (1980)

36 W.Boenigk, Dissertation, Universität Düsseldorf 1984

37 J.E.Anderson et al., Tetrahedron 41, 561 (1985)

38 S.Brownstein et al., J.Amer.Chem.Soc. 99, 2073 (1977)

39 L.Lunazzi et al., J.Amer.Chem.Soc., 99, 4573 (1977)

40 W.Ritter et al., Tetrahedron Lett. 34, 3093 (1978)

41 H.Beckhaus et al., Chem.Ber. 111, 72 (1978)

42 G.Hägele, R.Schuck und A.Gaedcke, Publikation in Vorbereitung

43 M.K.Templeton und W.H.Weinberg, J.Amer.Chem.Soc 107, 774 (1985)

44 R.A.Y.Jones und A.R.Katritzky, J.Inorg.Nucl.Chem. 15 193 (1960)

45 T.Glonek und J.v.Wazer, J.Magn.Res. 13, 390 (1974)

46 P.K.Glasoe und F.A.Long, J.Phys.Chem. 64, 188 (1960)

47 M.M.Crutchfield et al., Inorg.Chem. 1, 813 (1962)

48 K.Moedritzer, Inorg.Chem. 6, 936 (1967)

49 J.R.Hall et al., Austr.J.Chem. 37, 1833 (1984)

50 G.Hägele, W.Boenigk und W.Kückelhaus: TITRAT

51 G.Hägele und K.Hansen: VNAPH, Programme zur Simulation von SB-Titrationskurven

52 R.R.Irani und K.Moedritzer, J.Phys.Chem. 66, 1349(1962)

53 G.Schwarzenbach, P.Ruckstuhl und J.Zurc, Helv.Chim.Acta 34, 455 (1951)

54 J.H.Letcher und J.v.Wazer, J.Chem.Phys. 44, 815 (1966)

55 E.K.Raffe und M.Cohn, Biochem. 17, 652 (1978)

56 C.T.Burt et al., Biochem. 21, 317 (1982)

57 H.Sigl et al., Inorg.Chem. 23, 1933 (1983)

58 G.Becker, G.Hägele, A.Gaedcke und W.Wagner, Publikation in Vorbereitung

59 G.Hägele und W.Kückelhaus: ALPHA

60 G.Hägele und W.S.Sheldrick, unveröffentlicht

61 G.Hägele und K.Schomburg, unveröffentlicht

62 G.S.Denisov und N.S.Golubev, J.Molec.Struc. 75, 311 (1981)

63 J.A.Walmsley, J.Phys.Chem. 88, 1226 (1984)

64 J.Emsley et al., Polyhedron 3, 325 (1984)

65 K.Moedritzer, J.Amer.Chem.Soc. 83, 4381 (1961)

66 Beilstein Handbuch 4.Auflage, Erg.Band IX S.416

67 H.A.Newey und J.B.Erickson, J.Amer.Chem.Soc. 72, 5646 (1950)

68 J.Colonge und J.P.Regeaud, Comp.rend. 246, 438 (1958)

69 R.Fittig, Ann.206, 34 (1880)

70 R.Fittig und C.Wurster, Ann. 195, 145 (1878)

71 US.P. 2 441 128 (1948), P.L.Barrick und R.D.Cramer; C.A. 42, 6847 (1948)

72 E.C.Coyner und W.S.Hillmann, J.Amer.Chem.Soc. 71, 324 (1949)

73 A.B.Alovitdinov et al., Izv.Vyssh.Uchebn.Zaved.Khim. Tekhnol. 22, 360 (1979); C.A. 90, 204 644 f

74 J.Colonge, J.Dreux und J.P.Regeaud, Bull.Soc.Chim. France 1959, 1244

75 W.Bremser, Chemiker Ztg. 104, 53 (1980)

76 L.D.Quin et al, J.Amer.Chem.Soc, 102, 3136 (1980) und die hier zitierte Literatur

77 G.Hägele und H.Dolhaine, Phosphorus and Sulfur, 3, 47 (1979)

78 G.Hägele und H.Dolhaine, Phosphorus and Sulfur, 4, 123 (1978)

79 G.Hägele und W.Peters, Phosphorus and Sulfur, 4, 149 (1978)

80 M.Murray, unveröffentlicht

Danksagungen

Die Oligo-Phosphin- und -Phosphonsäuren 7, 8, 12 und 20 wurden uns freundlicherweise von der Hoechst AG zur Verfügung gestellt. Mein Dank gilt Herrn Dr. Pieper, Herrn Dr. Kleiner und Herrn Dr. Klose
Durch Herrn Dr. Mikroyannidis, Universität Patras, wurden uns 1,2-Ethanbis-1,2-Dihydroxyphosphonsäuretetraalkylester zugänglich gemacht. Herrn Dipl.-Chem. U.Fischer danke ich für Substanzproben des 1-Phenyl-P,P',P''-Trimethyl-1,2,2-Ethantrisphosphinsäuretriisobutylesters 5.

Dankenswerterweise erhielten wir von Herrn Dr. Schneiders, Firma Bruker , 202 MHz P,P-COSY-Spektren und von Frau Dr. Schuck, General Electric, 202 MHz P,P-COSY- und -NOESY-Spektren.

Die Röntgenstrukturanalyse des Tetranatriumsalzes der 1,2-Ethanbisphosphonsäure 8 wurde von Herrn Prof. Dr. Becker, Universität Stuttgart, durchgeführt. Für die HPLC-Trennversuche an den chiralen Estern 4 sei Herrn Dr. Bremser, BASF, recht herzlich gedankt.

Herrn Dipl.-Chem. M.Engelhardt und Herrn cand.chem.K.Hansen gilt mein Dank für die Iteration und Analyse der ^{1}H und $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR-Spektren der 1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäureanionen 20α und 20β, Herrn Dipl.-Chem. W.Kückelhaus für die Durchführung von MNDO-Rechnungen und die Anfertigung von Rotamerenplots.

L E B E N S L A U F

4.10.57	geboren in Mühlheim an der Ruhr als Tochter des Diplom-Braumeisters Heinz Gaedcke und seiner Ehefrau Elisabeth Gaedcke, geb. Linn
1964-1967	Besuch der Volksschule in Dortmund
Aug.1967-Jan.1975	Besuch des Goethe-Gymnasiums in Dortmund
Febr.1975-Juni 1976	Besuch des Luisengymnasiums in Düsseldorf mit Abschluß der allgemeinen Hochschulreife
ab WS 1976/77	Diplomstudiengang Chemie an der Universität Düsseldorf
10.4.1979	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
8.12.1982	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung, abgeschlossen mit einer Diplomarbeit bei Prof.Dr.G.Hägele über "Umsetzungen polyhalogenierter Olefine mit Methanphosphonigsäureisobutylesternatrium"
ab Januar 1983	Anfertigung der Doktorarbeit

Aug.1978-Febr.1980 und Aug.1980-Okt.1981	Anstellung als studentische Hilfskraft im Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf
Okt.1981-Dez.1982	Anstellung als studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf

Jan.1983-Okt.1983	Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft im selben Institut
Nov.1983-Okt.1985	Beschäftigt als wissenschaftliche Angestellte im selben Institut
seit Januar 1986	Beschäftigt als Manager bei der Procter & Gamble GmbH

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606